MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
F. SCHNEIDER - New York · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1956

VIERTES BIS SECHSTES HEFT

MIT 172 TEXTABBILDUNGEN / ABGESCHLOSSEN AM 21. DEZEMBER 1955

MIKROCHEMIE-TAGUNG WIEN 1955
MICROCHEMICAL MEETING VIENNA 1955
JOURNÉES DE MICROCHIMIE À VIENNE 1955

12. BIS 17. JULI 1955

OFFIZIELLER BERICHT / OFFICIAL REPORT / RAPPORT OFFICIEL

IN ZWEI TEILEN

ZWEITER TEIL

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1956

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die zu Jahresbänden von etwa 800 Seiten vereinigt werden. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editors of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: U 26 5 60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1956 — **Inhaltsverzeichnis** — 4. bis 6. Heft

Seite

Gysel, H. Unbewußte und bewußte Schätzungsanomalien beim Wägen und ihre Auswirkungen auf die Genauigkeit von Mikroanalysen 577

Hodsman, G. F. Microchemical Balance Design 591

Asbury, H., R. Belcher, and T. S. West. A Simple Robust Ultramicrobalance 598

Bishop, E. Ultramicro Potentiometric Titrimetric Analysis 619

Scheid, H. Die Preglsche Präzisionswägepipette und ihre Verwendung in der Medizin 630

Gabler, F. Ein Beitrag zur Fernsehmikroskopie 638

Svensson, G. Bestimmung von Absorption und Brechungsindex extrem hochabsorbierender Lösungen im Mikromaßstab 645

Abrahamczik, E. Ionenaustausch in der Mikroanalyse und bei präparativen Mikroarbeiten 651

Schleicher, A. Neue Verbesserungen der qualitativen Schnellanalyse 663

Weisz, H. Die Ringofenmethode 667

Kakihana, H. Microchemical Detection of Several Elements Using Ion-Exchange Resin 682

Bruninx, E., J. Eeckhout et **J. Gillis.** Séparation du Niobium et du Tantale par chromatographie sur papier 689

Lacourt, A. La chromatographie quantitative sur papier, technique typiquement microchimique 700

Balliczo, H., und **G. Doppler.** Die mikromaßanalytische Bariumsulfatbestimmung 734

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Pharmazeutische Abteilung der CIBA Aktiengesellschaft Basel,
Mikroanalytisches Laboratorium

Unbewußte und bewußte Schätzungsanomalien beim Wägen und ihre Auswirkungen auf die Genauigkeit von Mikroanalysen

Von

Heinrich Gysel

Mit 37 Abbildungen

(Eingelangt am 16. Mai 1955)

Vor zwei Jahren habe ich unter dem Titel: „Unbewußte, *individuelle* Schätzungsanomalien beim Wägen und ihre Auswirkungen auf die Resultate von Mikroanalysen[1]" einige Untersuchungsergebnisse mitgeteilt. Die große Nachfrage nach Separatabzügen aus vielen und ganz verschiedenen Laboratorien und Instituten zeigte mir, daß dieses neue Thema eine bemerkenswerte Beachtung gefunden hat. Wir erwarteten, und taten das mit Erfolg, daß uns die Tatsache der Schätzungsanomalien durch andere Kreise auf Grund von Nachkontrollen bestätigt wird. Ich machte damals schon den Hinweis, daß die Erscheinung der Vorzugszahlen und Auslaßzahlen überall vorkommt, wo geschätzt wird. Ob wir wägen, an elektrischen Meßinstrumenten arbeiten oder an Büretten die Menisken ablesen bzw. schätzen, spielt keine Rolle. Selbst wenn wir die Analysenresultate mit dem Rechenschieber ausrechnen, zeigen sich, durch das Ablesen am Schieber bedingt, Schätzungsanomalien. (In diesem Falle gehen die Vorzugszahlen unmittelbar ins Analysenresultat ein.) (Siehe die Abb. 1 bis 4.)

Unser jetziges Thema lehnt sich an das frühere an und ergänzt oder festigt bereits mitgeteilte Beobachtungen. Wir betrachten aber auch neue Erscheinungen, die weniger individuell sind, und solche Phänomene, die mehr oder weniger *bewußte* Schätzungsanomalien darstellen.

Jede Analysenart hat mehrere psychologische und viele methodische Fehlerquellen, die die Analysenresultate zu beeinflussen vermögen. Es wird sich gelegentlich als notwendig erweisen, alle erfaßbaren psycho-

logischen und methodischen Fehlergrenzen gesamthaft zu betrachten, um die totalen Fehlergrenzen der einzelnen Bestimmungsarten ermitteln zu können. Überschlagsrechnungen zeigen nämlich, daß die Wahrscheinlichkeit sehr groß ist, daß einzelne oder mehrere Prozente aller Analysen falsch sein können oder falsch sein „müssen". Eine andere

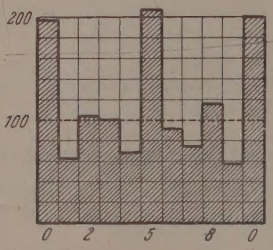


Abb. 1. Büretten-Ablesungen

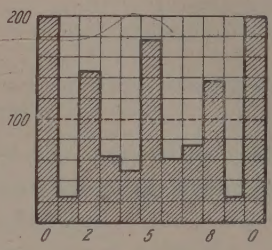


Abb. 2. Analysenresultate mit Rechenschieber errechnet

Aufgabe, die noch der Lösung harrt, ist das Studium der praktischen Präzisionsverhältnisse bei allen gebräuchlichen Mikroanalysen.

Themen aus dem Mitteilungsbereich meiner ersten diesbezüglichen Publikation, die jetzt nochmals zur Diskussion kommen, sind:

das neue Schätzungsverfahren,

die Konstanz der neuerworbenen Schätzungstendenz,

die Auswirkungen der besseren Skalen an den Mikrowaagen,

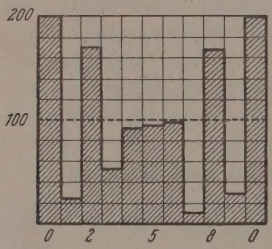


Abb. 3. Kolorimeter-Ablesungen

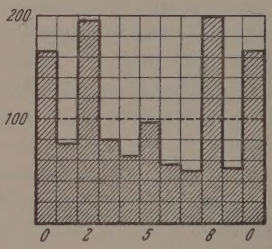


Abb. 4. Ablesungen am Flammenphotometer

Schätzungszahlenstatistik von Wägungen, bei denen die Ablese-Genauigkeit größer gewählt wurde als der Empfindlichkeit der benützten Waage entsprach,

Schätzungszahlenstatistiken neuangelernten Personals.

Neuere Themen sind:

Wie wirkt sich eine schlechte Schätzungscharakteristik auf die der geschätzten Zahl vorgelagerte Zahl aus?

Bewirken bestimmte Schätzungsanomalien sekundäre Anomalien?

Bewußte Schätzungstendenzen:

Die größeren Schätzungszahlen (7, 8, 9) werden von vielen Analytikern häufiger geschätzt;

Wie oft wurde bei den Einwaagewägungen die zweite Schätzungszahl größer gefunden als die erste?

Ist bei den Einwaagen die Summe der oberen Schätzungszahlen gleich oder größer als diejenige der unteren?

Wie oft findet der Analytiker bei der Einwaage bzw. bei den beiden dazu gehörenden Wägungen gleiche Schätzungszahlen?

Wie groß ist der Fehler des Durchschnittsanalytikers, wenn er die gleichen Schätzungszahlen bei den Einwaagen anstrebt?

In welchem Ausmaße werden gerade Zahlen den ungeraden vorgezogen?

Das neue Schätzungsverfahren

Der Erfolg unseres neuen, „unfehlbaren" Schätzungsverfahrens ist gemischt, gut bis sehr gut. Ein kleiner Teil der Analytiker zeigte nach

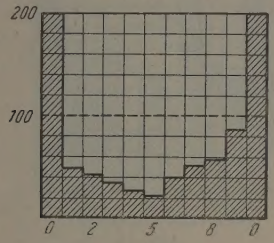


Abb. 5. Frühere Schätzungscharakteristik

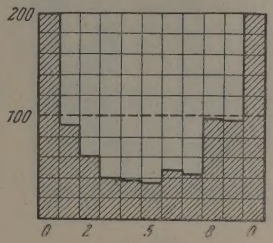


Abb. 6. Schätzungs-Charakteristik nach Benützung des neuen Schätzungsverfahrens

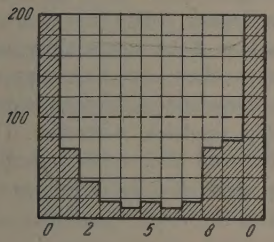


Abb. 7. Frühere Schätzungs-Charakteristik

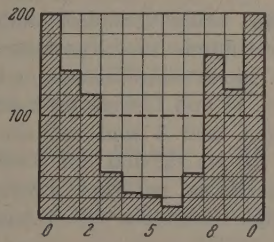


Abb. 8. Schätzungs-Charakteristik nach Benützung des neuen Schätzungs-Verfahrens

dessen Einführung eine nur kleine Verbesserung der Schätzungszahlencharakteristiken. Eine große Gruppe zeigte dagegen wesentlich ver-

bessertes Schätzen. Eine kleine Analytikergruppe verbesserte ihre Schätzungszahlenstatistiken sogar grundlegend (siehe die Abb. 5 bis 12; es sind die Vertreter der drei Gruppen).

Die Abb. 9 bis 12 zeigen einen Fall, bei dem die Schätzungszahlen-

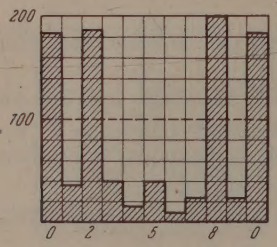


Abb. 9. Frühere Schätzungscharakteristik

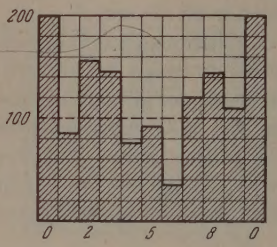


Abb. 10. Schätzungscharakteristik nach Benützung des neuen Schätzungsverfahrens

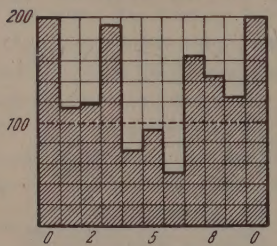


Abb. 11

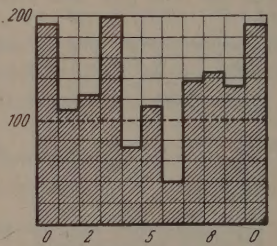


Abb. 12.

Siehe Abbildungen 9 und 10

Die Abbildungen 10, 11 und 12 zeigen die Veränderungen einer Schätzungsstatistik, also den Verlust der Konstanz

charakteristik völlig verändert wurde. Dieser Analytiker war während vieler Jahre durch die Konstanz seiner Schätzungszahlenstatistiken aufgefallen. Durch seine Umstellung hat er aber seine Konstanz verloren. Die Abb. 10, 11 und 12 sind unter sich verschieden, besonders die Schätzungszahlen 2 und 3 sind zahlenmäßig ungleich vertreten. (Die drei Statistiken 10 bis 12 sind das Resultat von drei aufeinanderfolgenden Kontrollen.) Es ist natürlich möglich, daß sich die konstante Gleichförmigkeit der Statistiken dieses Analytikers wieder einstellt.

Bei jener Gruppe, die ihre Schätzungscharakteristiken wesentlich verbesserte, zeigte sich, daß die meisten Vertreter, auf lange Zeit hin betrachtet, ihre Verbesserungen merklich einbüßten (Abb. 6). Der Wille, besser zu schätzen, ist eben verschieden stark, aber durch die Tendenz der Bevorzugung auch verschieden stark gehemmt. Zudem ist dieser

Wille von abklingender Intensität. Mehrere der Analytiker erklärten mir, daß sie das bessere Schätzungsverfahren immer wieder vergessen.

Zum Thema verbessertes Schätzungsverfahren möchte ich als Abschluß noch zwei Schätzungszahlenstatistiken zeigen, die eine erfreu-

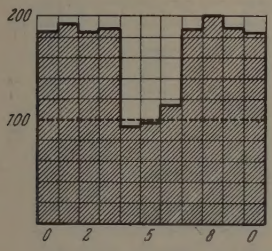


Abb. 13. Schätzungscharakteristik eines Angelernten (A)

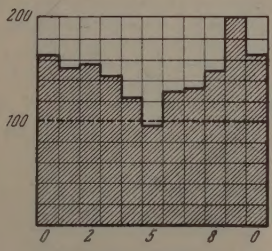


Abb. 14. Schätzungscharakteristik eines Angelernten (B)

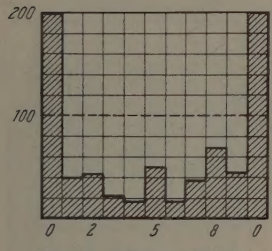


Abb. 15. Schätzungszahlenstatistik, Schätzungsbereich 10 Mikrogramm (Bungewaage)

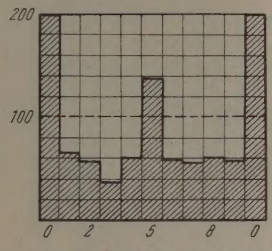


Abb. 16. Gleicher Analytiker wie Abb. 15, Schätzungsbereich 5 Mikrogramm (Mettlerwaage)

liche Beobachtung belegen. Einigen neueingestellten Analytikern und drei anzulernenden Hilfskräften wurde bei ihrem Eintritt in unser Laboratorium das neue Schätzungsverfahren empfohlen. Eigenartigerweise lieferten vom neuen Personal nur diese drei Angelernten gute (in meiner Sammlung bis anhin die besten) Schätzungscharakteristiken. Es scheint viel leichter zu sein, Neulinge zum bessern Schätzen zu erziehen als eingeübte Spezialisten (siehe die Abb. 13 und 14).

Der Einfluß verbesserter Skalen

Im ersten Untersuchungsbericht über die Schätzungsanomalien zeigte sich bereits, von welch großem Einfluß die Schätzungssituation ist. Eine verbesserte Skala, beispielsweise mit einer 5-Mikrogramm-Markierung, muß ganz andere und bessere Schätzungsstatistiken bewirken. Am ausgeprägtesten ist diese Verbesserung beim Vorhandensein eines Nonius. Zu der obigen Frage der 5-Mikrogramm-Skala haben wir noch einige Statistiken zusammengestellt (siehe die Abb. 15 bis 20).

Einer Firma für Präzisionswaagen hat meine letzte Arbeit einen so großen Eindruck gemacht, daß sie sofort daranging, bessere Waagenskalen zu konstruieren. Die Konstrukteure dieser Firma* haben die Mühe nicht gescheut, die neuen Mikrowaagenskalen bis auf 2 Mikrogramm zu unterteilen.

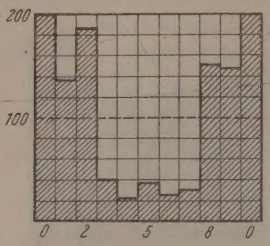


Abb. 17. Schätzungszahlenstatistik, Schätzungsbereich 10 Mikrogramm (Bungewaage)

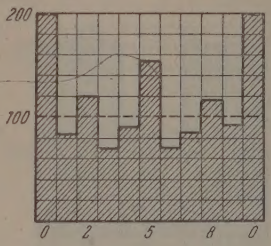


Abb. 18. Gleicher Analytiker wie Abb. 17, Schätzungsbereich 5 Mikrogramm (Mettlerwaage)

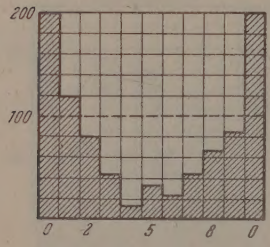


Abb. 19. Schätzungszahlenstatistik, Schätzungsbereich 10 Mikrogramm (Bungewaage)

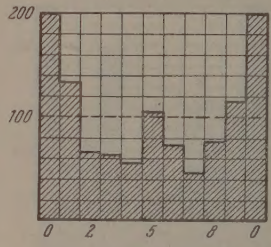


Abb. 20. Gleicher Analytiker wie Abb. 19, Schätzungsbereich 5 Mikrogramm (Mettlerwaage)

Daß diese Verbesserung für das Schätzen von außerordentlicher Bedeutung ist, wird niemand bezweifeln.

Wägen mit einer Waage so, daß die Ablesegenauigkeit größer ist als die Empfindlichkeit der Waage

Die Physiker und Mathematiker lehren uns, daß es sinnlos ist, mit einem Meßinstrument genauer messen zu wollen, als der Empfindlichkeit oder Genauigkeit des Meßinstrumentes entspricht. Auch ich war Gläubiger, gegen mein Gefühl. Auf Grund unserer Untersuchungen kann ich nun behaupten, daß es sogar sinnvoll sein kann, genauer zu messen als die Genauigkeit des Meßinstrumentes. Der Physiker betrachtet eben das Messen als etwas rein mechanisches, wir aber berücksichtigen, daß es eine menschliche Psyche gibt, die unsere Objektivität an der Grenze der physischen Leistungsfähigkeit mißachtet.

* Waagenfabrik Mettler, Zürich, Schweiz.

Der Analytiker, dessen Schätzungscharakteristik durch die Abb. 21 und 22 gezeigt wird, arbeitet mit einer Waage, deren Empfindlichkeit höchstens 10 Mikrogramm beträgt. Die Genauigkeit der Wägung bzw. der Schätzung liegt also in der 2. Dezimale (siehe Abb. 21). Nun besteht

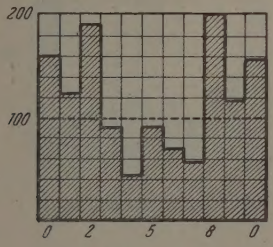


Abb. 21. Schätzungszahlenstatistik der 2. Dezimale, beim Wägen auf die 2. Dezimale (± 10 Mikrogramm)

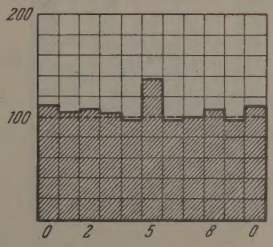


Abb. 22. Schätzungszahlenstatistik der 2. Dezimale beim Versuch des Wägens auf ± 1 Mikrogramm (3. Dezimale)

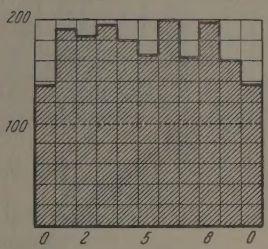


Abb. 23

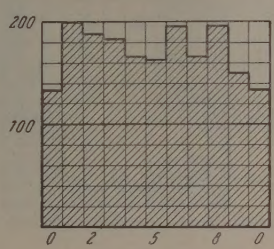


Abb. 24

Statistik der 2. Dezimale, beim Schätzen der 3. Dezimale (Analytiker mit der Schätzungs-Charakteristik der Abb. 9)

bei dieser Waage die technische Möglichkeit, genauere Ablesungen, respektive Schätzungen zu machen. Wir führten den Versuch aus, die Wägungen auf 1 Mikrogramm zu schätzen. Der Erfolg dieser Untersuchung war überraschend, wenn man wieder die Statistik der *zweiten* Dezimale betrachtet. (Die Schätzungszahlenstatistik der 3. Dezimale war naturgemäß sehr schlecht.) Die Erscheinung der bevorzugten und ausgelassenen Zahlen verschwindet nahezu, d. h. die psychischen Tendenzen sind zum großen Teil ausgeschaltet. (Wiederholung und Ergänzung eines früheren Versuches.)

Nach dem vorhergehenden Versuch stellt sich die Frage nach dem Aussehen jener Statistiken, die die 2. Dezimale erfassen, wobei die 3. Dezimale weiterhin Schätzungszahl bleibt. Die Befürchtung, daß sich sehr schlechte Schätzungsstatistiken der 3. Dezimale bis zur

2. Dezimale bemerkbar machen, war gerechtfertigt (siehe die Abb. 23 und 24). Es war eine beruhigende Feststellung, daß alle anderen Kontrollen der zweiten Dezimale, die wir durchführten, wesentlich besser ausfielen. Ein weiteres Problem: Betrachten wir beispielsweise die

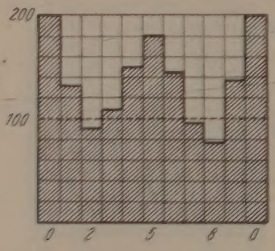


Abb. 25. Endzahl der Einwaage. Analytiker mit der Schätzungscharakteristik der Abb. 31

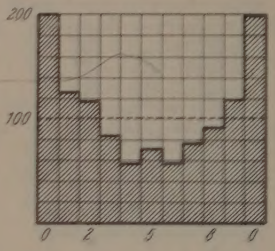


Abb. 26. Endzahl der Einwaage. Analytiker mit der Schätzungscharakteristik der Abb. 7

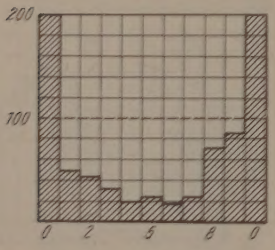


Abb. 27

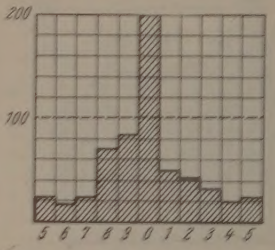


Abb. 28

Die höheren Schätzungszahlen (7, 8, 9) kommen in den Beispielen (Abbildungen 27 bis 33) häufiger vor

Abb. 9, dann stellen wir fest, daß dieser Analytiker vorwiegend die Zahlen 0, 2 und 8 geschätzt hat. *Ist es möglich, daß, durch derart ausgeprägte Schätzungsanomalien verursacht, bei den durch die Subtraktion erhaltenen Differenzzahlen sekundäre Anomalien auftreten?* (siehe die Abb. 25 und 26).

Ohne daß wir also schätzen, zeigen sich da scheinbare bzw. sekundäre „Vorzugszahlen und Auslaßzahlen".

Die Abb. 27 bis 33 zeigen eine weitere, sehr häufige Erscheinung: *Die größeren Schätzungszahlen* (also die Zahlen 7, 8, 9) *werden öfters geschätzt, als zu erwarten ist.* Eine eigenartige und schwer faßbare Anomalie!

Die Abb. 27 ist die gleiche Darstellung wie die Abb. 28, nur mit dem Unterschied, daß die Schätzungsanzahl Null in der Mitte liegt. Es ist so leicht ersichtlich, daß die Zahlen links der Null häufiger vorkommen. Die Abb. 33 zeigt, daß sogar der Analytiker, dem eine Waage mit Nonius zur Verfügung steht, dieser Tendenz, bei Gelegenheit höhere Zahlen zu schätzen, nicht entgeht.

Welches sind die Ursachen dieser Erscheinung? Gibt es, statistisch

betrachtet. Unterschiede, wenn wir jede der beiden Wägungen, die es für eine Einwaage braucht, für sich untersuchen, d. h. läßt sich der

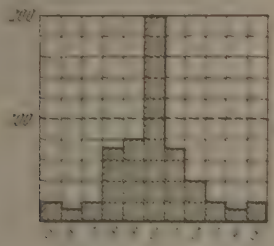


Abb. 29

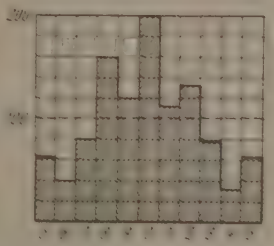


Abb. 30

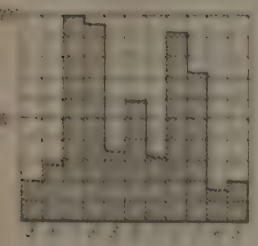


Abb. 31

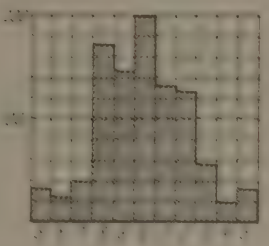


Abb. 32

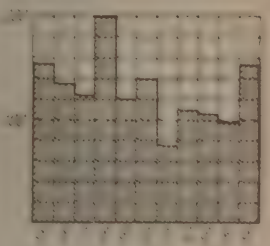


Abb. 33. Waage mit Nonius

Analytiker beim Schätzen der zweiten Schätzungszahl von der ersten beeinflussen?

Beispiel: Einwaage einer Substanz

2. Wägung = 6,37x Milligramm
1. Wägung = 3,298 Milligramm

Einwaage = Differenz

x = Zweite oder obere Schätzungszahl,
8 = Erste oder untere Schätzungszahl.

Der Analytiker weiß, wie angenehm es ist, wenn er wie im obigen Beispiel, 8 als zweite Schätzungszahl findet ($x = 8$)! Denn bei der Berechnung der Differenz heben sich dann die dritten Dezimalen auf. Auch wenn $x = 9$ ist, ist die Subtraktion noch angenehm. Ist x aber 7 oder 0, so ist das Subtrahieren mühsamer. Wenn sich der Analytiker von diesen Überlegungen beeinflussen läßt und beim Schätzen die bequemere Zahl bevorzugt, dann haben wir es mit mehr oder weniger *bewußten* Schätzungsanomalien zu tun. Es handelt sich um ein Nachgeben zur Bequemlichkeit.

Die Schätzungscharakteristik der Abb. 9 zerlegten wir in zwei Statistiken, so daß die oberen und unteren Schätzungszahlen der Einwaagen getrennt sind (siehe die Abb. 34 und 35). Es ist auffallend, wie oft bei den oberen Schätzungszahlen 8, bei den unteren 2 vorkommt. Eine sofort durchgeführte Kontrolle bei vielen anderen Analytikern

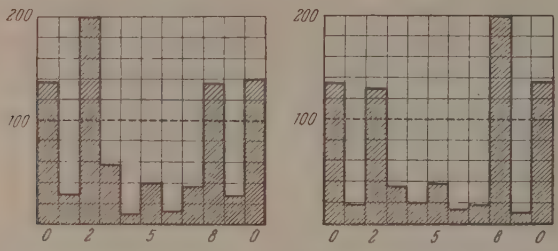


Abb. 34. Untere Schätzungszahlen

Abb. 35. Obere Schätzungszahlen

Analytiker mit der Schätzungs-Charakteristik der Abb. 9

zeigte aber keine deutlichen Abweichungen. (Dieser Unterschied in den oberen und unteren Schätzungszahlen bei den Einwaagen kann übrigens nicht sehr groß sein.) Es gibt aber auch Statistiken, die nicht die geringste Differenz aufweisen. Um nun die bewußten Beeinflussungen besser erfassen zu können, wählte ich andere Methoden.

Es besteht unter anderem die Möglichkeit, daß nur bei den oberen Schätzungszahlen die Zahlen 7, 8 und 9 häufiger vorkommen, als bei den unteren Schätzungszahlen. Unsere Untersuchungen konnten das nicht eindeutig bestätigen, weil bei einem Teil der Analytiker die Bevorzugung dieser Zahlen zu unbedeutend ist. Bei anderen ist überhaupt keine diesbezügliche Bevorzugung feststellbar. Wir vermuten, daß die Schätzungscharakteristiken diese Kontrollen stören.

Eine weitere, schon bessere Möglichkeit, die Bevorzugung höherer Zahlen beim Schätzen der zweiten Schätzungszahl der Einwaage zu erfassen, besteht darin, daß man die Summe aller oberen und die Summe aller unteren Schätzungszahlen miteinander vergleicht. Ein großer Teil der Analytiker zeigte nun deutlich, daß sie bei den zweiten Wägungen die Tendenz haben, etwas höhere Zahlen zu schätzen. Eine kleine Gruppe zeigte diese Erscheinung nicht und einige andere Analytiker neigten eher dazu, die unteren Schätzungszahlen zu hoch zu schätzen. Auch hier vermuten wir, daß die extremen Schätzungscharakteristiken bei diesen Kontrollen stören. Einige Beispiele der großen Gruppen seien hier angeführt. Dazu muß ich erwähnen, daß die Vertreter dieser Gruppe zu verschiedenen Zeiten kontrolliert immer die gleiche Tendenz hatten, die oberen Schätzungszahlen etwas zu hoch zu schätzen.

Die Summe der oberen Schätzungszahlen ist größer als die Summe der unteren Schätzungszahlen beim

Analytiker A:	5,7%
	8,1%
	6,2%
Analytiker B:	2,9%
	6,5%
	2,7%
Analytiker C:	6,9%
	4,6%
	5,7%
Analytiker D:	1,8%
	3,6%
	3,9%

Wie oft findet der Analytiker bei der Einwaage bzw. bei den dazu notwendigen Wägungen die gleiche Schätzungszahl?

Diese Frage kann am klarsten beantwortet werden. Wir untersuchten die Einwaagen von 15 Analytikern. Nur zwei von diesen zeigen die erwarteten 10% gleicher Schätzungszahlen. (Es sind die bereits erwähnten Neuangelernten.) Bei den restlichen 13 Analytikern stellen wir fest, daß sie viel mehr Einwaagen mit gleichen Schätzungszahlen aufweisen, als wir erwarteten, nämlich *19,8% im Durchschnitt*. (Die theoretische Wahrscheinlichkeit ist 10%.) Der Durchschnitt aller Analytiker ist 18,1%. Das ist überraschend viel.

Der überwiegende Teil der Analytiker erliegt dieser mehr oder weniger *bewußten* Tendenz beim Schätzen. Wie wirkt sich diese Tendenz nun praktisch aus? Wenn wir die zweite Einwaagewägung machen, erhalten wir eine Schätzungszahl, die entweder größer, gleich oder kleiner ist als die erste Schätzungszahl. Wie wir bereits darlegten, wird die höhere zweite Schätzungszahl kaum einer Tendenz zum Opfer fallen, und die gleiche Schätzungszahl ist erwünscht. Da nun die kleinere Schätzungszahl bei der zweiten Wägung unerwünscht ist, wird sie vom Analytiker *bewußt* aufgerundet. Aus diesem Grunde müssen die größeren Schätzungszahlen statistisch betrachtet bei den Einwaagen häufiger vorkommen.

Wieviel Mikrogramm erlaubt sich nun der Analytiker, für diese Tendenz, gleiche Schätzungszahlen zu finden, aufzurunden?

Der Wahrscheinlichkeit entsprechend finden wir:

10% gleiche Schätzungszahlen bei den Einwaagen. In

45% der Einwaagen ist die obere Schätzungszahl größer. In 45% der Einwaagen ist die untere Schätzungszahl größer, und bringt den Analytiker in Versuchung, höher zu schätzen.

Da die Wahrscheinlichkeit 10% beträgt, daß der Analytiker gleiche Schätzungszahlen findet, und da der Durchschnitt der von den 13 Analytikern gefundenen Schätzungszahlenpaare 19,8% beträgt, so können wir daraus schließen, daß der Durchschnittsanalytiker mit 1 Mikrogramm der erwähnten Tendenz entgegenkommt. Es sind nur zwei Analytiker in meiner Gruppe, die 3 Mikrogramm, und einer, der mit ca. 4 Mikrogramm dem Wunsche nach gleichen Schätzungszahlen entgegenkam. Vier Mikrogramm sind bemerkenswert viel, doch dürfen wir nicht vergessen, daß die Tendenz, gleiche Schätzungszahlen zu finden, durch Aufrunden und durch Abrunden angestrebt wird. Das beweist die Tatsache, daß die Summe der oberen Schätzungszahlen in diesem speziellen Falle nur 4,9% größer ist als die Summen der unteren Schätzungszahlen.

Wenn wir die beiden Einwaageschätzungszahlen gleich groß finden, dann ist die dritte Dezimale gleich Null. Das ist beim Logarithmieren wiederum angenehm, ist es doch leichter bei dieser Manipulation mit 3- oder 4stelligen Zahlen zu arbeiten als mit 4- oder 5stelligen Zahlen.

Wir haben uns noch die Mühe genommen, zu kontrollieren, in welchem Ausmaße bei den Wägungen die *geraden Zahlen* den *ungeraden* vorgezogen werden. Bei einer Analytikergruppe von zehn Mann wurden durchschnittlich 57,6% gerade und 42,4% ungerade Zahlen geschätzt. Nur ein Vertreter dieser Gruppe wählte gleich viel gerade und ungerade Zahlen, je 50,0%.

Graphische Darstellung der Verschiebungstendenz bei den Schätzungszahlen

Die Abbildung zeigt die lineare Darstellung einer Schätzungs-

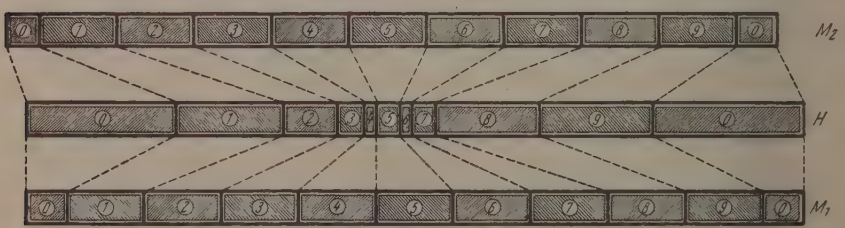


Abb. 36. Lineare Darstellung einer Schätzungszahlenstatistik (Typus der Abb. 5 bzw. 7)

charakteristik, wie sie die Abb. 5 und 7 zeigen. Daraus ist ersichtlich, daß die graphische Verschiebungsgröße für einzelne Zahlen etwas über 2 Mikrogramm betragen kann. Individuell kann sie natürlich größer sein.

Die Abb. 37 ist die gleiche Art der Darstellung für eine wesentlich bessere Schätzungsstatistik.

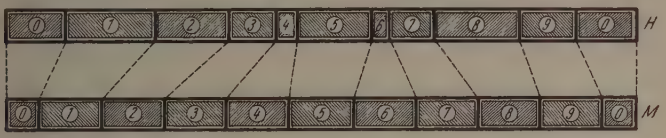


Abb. 37. Lineare Darstellung einer Schätzungszahlenstatistik

Die Auswirkungen der psychologischen Schätzungsfehler auf die analytischen Resultate

Bei unseren früheren Untersuchungen stellten wir fest, daß diese Fehler bis zu 4 Mikrogramm pro Wägung betragen können. Dies bedeutet, daß bei einer Kohlenstoffanalyse der Fehler gelegentlich eine Größe von $\pm 0{,}27\%$ haben kann. Nach den jetzigen Untersuchungen, die zum Teil auch die bewußten Fehler beim Schätzen erfassen, haben wir keinen Grund anzunehmen, daß unsere damals angegebenen Fehlergrenzen zu groß sind. Wir befürchten im Gegenteil, daß dieselben gelegentlich noch größer sein können.

Ohne wesentlich bessere Waagen wird die quantitative Ultramikroanalyse eine problematische Angelegenheit sein. Wenn wir Veröffentlichungen von neuen Mikromethoden lesen und wissen, daß es sich dabei um sehr einwaage-empfindliche Analysen handelt, und es werden Fehlergrenzen von $\pm 0{,}05\%$ (!) angegeben, dann denken wir an unsere Schätzungsanomalien und staunen.

Zusammenfassung

Die unbewußten, individuellen Schätzungsanomalien beim Wägen wurden weiter untersucht. Das früher empfohlene Schätzungsverfahren und die verbesserten Skalen an den Waagen haben sich sehr gut bewährt. Es wird gezeigt, daß es auch mehr oder weniger bewußte Schätzungsanomalien gibt. Die früher angegebenen psychologischen Fehlergrenzen (bis zu ± 4 Mikrogramm pro Wägung und bis $\pm 0{,}27\%$ bei der C-Bestimmung) dürften stimmen.

Summary

The inconscientious individual errors in the estimation of numbers on the scale of balances have been further investigated. The method suggested earlier for the estimation and the improved scales of balances have proven to be of great value. It is shown that there also exist conscientious errors. The psychological limits of error published in an earlier paper (up to ± 4 micrograms per weighing and up to $\pm 0.27\%$ in C-determinations) have been confirmed.

Résumé

On a poursuivi l'étude des anomalies inconscientes et individuelles de lecture des pesées. Le procédé d'évaluation déjà recommandé et les perfectionnements apportés aux échelles des balances ont fait leurs preuves. On montre qu'il existe aussi des erreurs plus ou moins conscientes. Les limites d'erreur psychologiques déjà publiées (jusqu'à $\pm$ 4 microgrammes par pesée et jusqu'à $\pm 0{,}27\%$ pour la détermination du carbone) paraissent correctes.

Diskussion

H. *H. Scheid* (Wien): Es ist mir seit langem bekannt, daß Leute beim Einschießen eines Gewehres in der Parallele zum Zielfernrohr abweichen und z. B. immer wieder beim Abschuß nach links und in den seltensten Fällen nach rechts abweichen. Das läßt sich damit erklären, daß die menschliche Iris und alle in Betracht kommenden Brechungsoberflächen des Auges nicht ideal sind, sondern bei jedem Menschen von Haus aus ein Astigmatismus besteht, der manchmal besser, manchmal weniger gut ausgeglichen ist. Man könnte sich vorstellen, daß Leute, die so charakteristische Abweichungen vom Nullpunkt aufweisen, einen ganz bestimmten Astigmatismus haben, für den die Menschen nichts können.

H. *H. H. Friker* (Rheinberg): Als ich die ersten diesbezüglichen Veröffentlichungen las, habe ich bei meinen Leuten die gleichen Statistiken aufgestellt und dabei feststellen können, daß nicht nur das persönliche Moment eine Rolle spielt, sondern auch die Frage, was überhaupt gewogen werden soll, bzw. ob es auf sehr genaues Wägen ankommt. Der Analytiker bezieht also gleich die Fehlergrenze mit ein, sein Ablesungen schwanken, wenn er weiß, es kommt gar nicht genau darauf an.

H. *H. Gysel:* Dazu kann ich nur sagen, daß alle meine Statistiken nur bei Kohlenwasserstoffbestimmungen gemacht wurden.

Fr. *N. Konopik* (Wien): Wie viele Ablesungen liegen einer solchen Statistik zugrunde?

H. *H. Gysel:* Ich wollte zunächst immer 1.000 Schätzungszahlen benutzen, habe dann aber gesehen, daß ich ganz unsinnige Resultate bekomme. Daraufhin habe ich die Statistik so lange geführt, bis ich auf 200 oder mehr Ablesungen kam. Ich konnte es nicht so machen, daß bei allen ein bestimmtes Minimum erreicht wurde, weil ich Statistiken habe, wo einzelne Zahlen praktisch fast nie geschätzt wurden.

H. *W. Ruziczka* (Wien): Ich wollte nur fragen, auf welche Weise diese Abnormalitäten geschätzt wurden. Ist das automatisch geschehen, oder wie haben Sie festgestellt, daß immer die gleichen Fehler gemacht wurden?

H. *H. Gysel:* Ich habe alle Analysenhefte der letzten Jahre zusammengefaßt und im nachhinein die Statistiken aufgenommen.

H. *W. Ruziczka:* Spielt hier die Wahrscheinlichkeitsrechnung eine Rolle?

H. *H. Gysel:* Nein, ich habe das noch nicht untersucht.

Literatur

[1] *H. Gysel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 266.

Research Laboratory, L. Oertling Limited, St. Mary Cray, London, England

Microchemical Balance Design

By

G. F. Hodsman

(Received March 14, 1955.)

Introduction

It is often said that microchemical balance design has progressed but little since the time of *Emich* and *Pregl*, working with the early Kuhlmann balance. The balance to-day still uses a beam, an arrestment mechanism, a rider and is housed in a case - all of which, at first sight, are not greatly dissimilar from the practice current at the beginning of the century.

The truth, in fact, is very different. At the last Microchemical Congress in Graz in 1950, reference was made[1] to several developments in microchemical balance design and further progress has been made since that time. The purpose of this paper is to review current practice in the design of microchemical balances with particular reference to some important, but perhaps not obvious, developments which have taken place during the last five years. It is convenient to do this by dealing in turn with the various parts of the instrument.

Features of Design

The microchemical balance has usually a capacity of 20g in each pan and a sensitivity of 1 microgram per scale division. Such a sensitivity involves a weighing accuracy of up to 1 part in twenty million - an accuracy which few instruments made to-day can achieve. This high accuracy presents the designer with a number of special problems and influences the design of almost every component.

(a) *Beam*

The beam of a microbalance represents a series of compromises. The beam should desirably be long to attain a high sensitivity and stability

but the longer the beam the longer will be the period of oscillation and the greater the tendency to flexure under load. The beam should desirably be as light as possible to give a high sensitivity and a short time-period, but then the rigidity of the beam suffers and the tendency to flexure is increased. In order to achieve the most efficient beam therefore, careful consideration must be given to the actual shape of the beam to ensure that so far as possible all parts of the material are uniformly stressed—for only in this way can maximum strength be obtained combined with minimum weight.

The development of photoelastic stress analysis has enabled the shape of balance beams to be studied during design. Models of proposed beam designs are cut from transparent plastic material and viewed in a polarimeter whilst being stressed in a loading frame which produces stresses comparable to those obtained in an actual balance during weighing. Analysis of the stress patterns produced shows where the beam section is insufficient, which would lead to flexure, and also where it is more than adequate, which would give a heavier and slower beam than necessary. Modifications to the plastic model are easily made and their effect speedily assessed. The use of this technique gives the modern microchemical balance a more efficient beam than was previously possible.

The choice of material for microbalance beams is governed by the requirements of dimensional stability and corrosion resistance. Lacquering or plating is not to be recommended and the use of a material of proven stability and corrosion resistance is much to be preferred. One of the most successful materials is an alloy containing about 80% Ni and 20% Cr. This material has a long and successful record for microbalance beams and in addition to its stability it is free from ferromagnetic effects which ensures freedom from weighing errors due to stray magnetic fields.

The beam should be given a very high polish—not merely for decorative purposes—but mainly since a highly polished surface more readily resists corrosion and the retention of dust or dirt.

Beam design may be summarised as the provision of a stable corrosion resistant non-magnetic material formed into a shape giving a satisfactory compromise between strength and lightness. It is important to realise that as the weighing demands of the microchemist change, the design of the beam as a whole must change also, if maximum efficiency is to be retained.

(b) *Bearings*

The accuracy of microchemical weighings is dependent very largely on the quality of the knife and plane bearings used in the balance. In this field some notable advances have been made in the last five years.

In order to achieve the highest standard of accuracy it is necessary to use a very sharp hard knife in conjunction with a very flat hard plane. Little need be said about the planes for their production is an optical polishing problem comparable with the manufacture of optical flats and the techniques are fairly well known. It is worth noting, however, that a balance plane must be flat when it is mounted and in use on the balance. Care must be exercised therefore in the method of mounting the planes to ensure that this does not lead to distortion of the flat surface. In the case of end-planes it is preferable to use them directly as stirrups rather than as insets in metal stirrups.

The design of knife-edges is less straightforward. No edge can be perfectly sharp and if sufficiently magnified would appear to be curved. Such a static examination is however of little value for it is the performance of the knife when loaded which determines the accuracy of weighings in practice. When a knife is placed in contact with a plane and loaded, the edge deforms and it is the value of the deformed radius of curvature which is of particular interest.

A method has now been developed[2] for determining the radius of balance knives under actual conditions of use. The use of this technique, combined with improved methods of edge production has resulted in a marked reduction in the radius of microchemical balance knives in recent years. The use of knives with a radius better than one micron under normal loading conditions is now standard practice and is a major factor in the improved performance which is given by modern instruments.

It is appropriate whilst considering knife edges to make a brief reference to the problem of their adjustment. The balance is a device for comparing moments and can only be used for the comparison of weights provided these are located at equal distances from the centre knife. This means that the distance of each end-knife in the beam from the centre knife must be equal to a high order of accuracy. For a balance carrying 20-g loads and capable of indicating micrograms — a positional accuracy of one part in twenty million must be achieved, which, on the usual 5″ microbalance beam necessitates the knives being positioned to better than a millionth of an inch. Furthermore, once positioned, they must remain so fixed during the working life of the instrument. The care and skill with which this adjustment is made is of prime importance in determining the accuracy of the instrument and since this adjustment is of an order smaller than the wavelength of light the difficulties which face the adjuster can be appreciated.

(c) *Arrestment Mechanism*

It is obvious that such delicate knives and planes must be kept out of contact except when actually in use for weighing. To do this some

form of arrestment mechanism, controlled by the operator must be used. The design of an arrestment mechanism must fulfil three main requirements. It must bring the knives and planes smoothly into contact to give a good "set-off", it must ensure that the end planes are reproducibly positioned on the end knives and it must give a clean break of contact between knives and planes on arrestment. Many designs are used but most to-day employ kinematically designed bearings for lifting the beam. Three jewelled points are used on the arrestment frame, working in jewel bearings of the plane, cone and Vee type. The mechanism should work smoothly without sticking and without undue "shake" and the manufacturer cannot pay too much attention to the workmanship in this mechanism for if it is not faultless in its operation all the care and skill which have been expended on adjustment of the knife edges in the beam will have been wasted.

(d) *Aperiodic devices*

There has been in recent years some controversy concerning aperiodic microchemical balances. The growth of micro-methods has led, naturally, to a desire for more rapid weighing and there is no doubt that an aperiodic balance is very much quicker and less fatiguing to use than a free swinging instrument.

The fatigue involved in a protracted series of weighings on a slow free-swinging instrument is a significant factor in influencing the accuracy of the weighings for unless constant vigilance is exercised, errors arise in the recording and computing of the readings. The introduction of an aperiodic microgram balance at the Graz congress in 1950 therefore was generally welcomed by microchemists who were, nevertheless, sceptical of its ability to achieve the necessary accuracy. Extensive tests both before the introduction of the balance and by many chemists since then have demonstrated conclusively that the accuracy of microchemical weighings is not impaired by the use of correctly designed aperiodic devices.

In the last five years aperiodic microgram balances have steadily increased in favour and are rapidly supplanting free swinging instruments for most general purposes.

(e) *Case*

An important feature of the modern microchemical balance is the separate beam compartment. A glass shelf is fitted horizontally across the middle of the balance case to isolate the beam the pans. When the doors of the balance case are opened there is inevitably an air disturbance and this is magnified by the insertion of a hand into the case. The provision of the isolation shelf ensures that these disturbances are not transmitted to

the air surrounding the beam itself and this gives a higher stability and more reproducible weighing results.

(f) *Riders and the Riderless Balance*

The use of riders on microbalances dates from the original Kuhlmann balance and it has been standard practice ever since. Riders and rider mechanisms have, however, been a source of trouble to both users and balance designers. The chemist has never liked the rider for it is tedious to operate and is easily dislodged. It requires constant care and vigilance in its use and there is always the suspicion that its weight may not be correct.

The designer, similarly, has little enthusiasm for the rider and various workers[3, 4] have stressed its limitations. The design difficulties fall into 4 groups. Firstly errors arise due to the incorrect mass of the rider. The adjustment of small wire riders is not easy and an error of 5 μg in mass, which is not unusual, causes an error of 10 μg when moved along the length of the rider bar. Secondly there is the positional error. A simple calculation shows that a notching error of one thousandth of an inch will produce a reading error of more than 1 μg. This is not merely a tolerance on each notch, but a tolerance on the distance from one end knife edge to each of the 101 notches. Thirdly, and closely allied to this, is the location error of the rider when it is lifted and replaced in the same notch.

Fourthly there are angular location errors due to the varying angles which the rider can make with the notch as a result of friction between the rider and the rider bar. It can be shown that a change of only 1° in the angle between the rider and the rider bar can change the reading of the balance by as much as 5 μg. *Corner* and *Hunter*[5] as long ago as 1941, showed that a large proportion of microbalance errors are due to the third and fourth of these causes.

The rider problem has engaged the attention of balance designers for some time and many ingenious solutions have been tried but found wanting. It is evident that the most satisfactory solution is to eliminate completely the necessity for using riders on microchemical balances. The problem, however, is to find a satisfactory method of indicating increments of weight of up to 10 mg, which is achieved by the rider.

The difficulty has recently been overcome by a combination of ring weights and the calibrated projected scale and the riderless microgram balance is now a practical proposition. It has been made possible largely by the improvements in knife-edge design referred to above, which enable the beam to be operated through an increased angular range. The new riderless microgram balances represent a fundamental advance in design and enable microgram weighings to be made with a confidence not possible with rider balances.

Trends in Design

The modern microchemical balance is a more accurate and more rapid instrument than its predecessor at the beginning of the century and it is appropriate to consider the present trends in design. Balance design is often stimulated by the changing and evolving requirements of the chemist and these can often therefore point the way in which design will move.

It has recently been evident that two quite opposite trends are developing. On the one hand, there is a growing interest in semi-micro methods, particularly for educational work for they offer several advantages in this field over micro methods. This development is focusing attention on balances with an accuracy of about 0.01 mg and with capacities of 50 g or 100 g. This field is not particularly well covered by present-day balances. Such instruments as are available tend to be either analytical balances giving only reliable fourth place weighings or microbalances capable of sixth place weighings and whose design is more elaborate and more expensive than is necessary. Balance designers are now becoming increasingly interested on fifth place balances and it is not unreasonable to expect developments in this field within the next few years. There is a growing demand for a robust, reliable fifth place balance, of simpler design than a microbalance and suitable for educational use and rapid routine weighings.

Conversely there is also increasing interest in more accurate weighing. Radiochemists, biologists and the new science of ultramicrochemistry are requiring weighings accurate to tenths and even hundredths of a microgram. The problems associated with the refinement of conventional microbalances to give this order of accuracy are indeed formidable and it is doubtful whether they can be solved in the forseeable future — the frictional force between knives and planes is one example of the difficulties involved.

The development of quartz fibre torsion balances by *Kirk* and *Craig*[6] and others has however opened up new possibilities for more accurate weighing and developments in this field can certainly be expected.

Summary

Current design of microchemical balances is reviewed with particular reference to developments during the last five years. Problems of beam design are considered and the necessity of obtaining a satisfactory compromise between strength and lightness is emphasised. Improvements in bearings, particularly knife edges, are also discussed. Reference is made to the design of arrestment mechanisms and cases and to the growing popularity of aperiodic microbalances. The limitations inherent in the use of riders are considered and the recent introduction of the riderless microgram balance is described. The paper concludes with a brief mention of

current trends in design, referring particularly to the growing interest in both fifth place weighings and in higher precision weighing calling for accuracies of a tenth or a hundreth of a microgram.

Zusammenfassung

Eine Übersicht über den derzeitigen Stand der Konstruktion mikrochemischer Waagen unter besonderer Berücksichtigung der Entwicklung in den vergangenen fünf Jahren wird gegeben. Probleme der Balkenkonstruktion werden erörtert und die Notwendigkeit eines zufriedenstellenden Kompromisses zwischen Stärke und geringem Gewicht des Balkens hervorgehoben. Verbesserungen der tragenden Elemente, besonders der Schneiden werden ebenfalls besprochen. Über die Konstruktion der Arretierungsmechanismen, der Waagengehäuse und über die steigende Bevorzugung aperiodischer Mikrowaagen wird berichtet. Die Nachteile bei der Verwendung von Reitern und die daher neuerdings eingeführten reiterlosen Mikrogramm-Waagen werden beschrieben. Schließlich werden die modernen Richtungen beim Waagenbau kurz erwähnt, wobei besonders auf das steigende Interesse an Wägungen bis zur fünften Stelle und an Wägungen höherer Präzision Bezug genommen wird, bei denen auf die Genauigkeit von einem Zehntel oder einem Hundertstel Mikrogramm Wert gelegt wird.

Résumé

On examine les modèles courants de microbalances en insistant particulièrement sur les mises au point effectuées pendant les cinq dernières années. On considère les problèmes concernant la conception du fléau et l'on met l'accent sur la nécessité d'obtenir un compromis satisfaisant entre les qualités de robustesse et de légèreté. On discute également des améliorations concernant la suspension des plateaux et en particulier des arêtes des couteaux. On cite les dispositifs employés pour les mécanismes de blocage ainsi que pour les cages, et fait allusion à la popularité croissante des microbalances apériodiques. On considère les inconvénients résultant de l'emploi de cavaliers et l'on décrit à cette occasion la balance sans cavalier, sensible au microgramme qui vient d'être récemment réalisée. Dans la conclusion, on indique brièvement les tendances actuelles concernant les modèles de balances en insistant particulièrement sur l'intérêt croissant porté aux pesées au centième de milligramme d'une part et aux pesées de précision dans lesquelles on requiert l'exactitude du dixième ou du centième de microgramme d'autre part.

References

[1] *G. F. Hodsman*, Mikrochem. **36/37**, 133 (1951).
[2] *G. F. Hodsman* and *F. A. Chappell*, J. Scient. Instruments **29**, 330 (1952).
[3] *J. Kuck*, J. Chem. Education **1942**, 574.
[4] *J. Lindner*, Mikrochem. **34**, 67 (1948).
[5] *M. Corner* and *Hunter*, Analyst **66**, 149 (1941).
[6] *P. L. Kirk, R. Craig, J. E. Gullberg*, and *R. Q. Boyer*, Analyt. Chemistry **19**, 427 (1947).

Department of Chemistry, University of Birmingham, England

A Simple Robust Ultramicrobalance

By

H. Asbury, R. Belcher and T. S. West

With 13 Figures.

(Received April 12, 1955.)

Several balances are available commercially which can be used for weighing ultramicro quantities of material. In the course of an investigation in which extremely small amounts of material had to be analysed, such a balance was required, but the cost was prohibitive. Accordingly, a suitable balance was designed and constructed. The simple construction and robust nature of this balance should be of general interest.

Historical

In 1841, *Weber*[1] constructed a beam microbalance of the elastic filament type, using thin metal strips for the purpose. A fused quartz beam was employed by *Steele* and *Grant*[2] in 1909. This latter balance used the familiar knife edge as a pivot, but silica suspension fibres were used for the scale pans. *Pettersson*[3] subsequently modified the latter balance by suspending the beam itself from vertical silica fibres. This balance detected a mass difference of 10^{-9}g under a load of 20 mg. Naturally such small differences in weight could not be measured by the use of a series of conventional type weights, and other means of measurement had to be employed. *Pettersson*, and *Steele* and *Grant* used buoyancy bulbs and variable air pressure for this purpose, but such a device is clumsy and is not suited to weighing materials which may loose weight under partial vacuum.

In 1901, *Salvioni*[4] constructed a displacement type balance consisting of a glass thread fixed rigidly at one end and carrying a minute scale-pan near the other end. The deflection of the free end of the thread under various loads was measured by means of a travelling microscope. The original balance was suitable for microanalytical determinations, but other workers subsequently evolved much more sensitive balances of the same type. It was on a *Salvioni* type of balance that *Cunningham* and *Werner*[5] weighed the first amounts of plutonium to be isolated.

In 1903 *Nernst* and *Riesenfeld*[6] devised a torsion displacement balance using a fused quartz beam cemented at right angles to a horizontal torsion

fibre. One end of the beam carried the scale-pan attached to a fine suspension fibre, whilst the other carried a quartz counterpoise and a pointer moving over a graduated scale. The displacement of the pointer was proportional to the load placed on the scale-pan. The original *Nernst* balance had a total load capacity of 2 mg, and a sensitivity of 2 μg was obtained by using a cathetometer to observe the movement of the pointer. Modifications by *Riesenfeld* and *Moeller*[7], and by *Emich* and *Donau*[8] increased the load capacity to 15 mg, and the sensitivity to 0.1 μg. The *Nernst* balance was examined by *Steele* and *Grant*, but they preferred to evolve a knife-edge balance, because they failed to obtain sufficiently reproducible weighings with the former.

One of the most notable contributions to the evolution of a simple yet accurate balance was made fairly recently by *Neher*[9] when he introduced the application of variable torque to the quartz beam by a torsion fibre. The angle of rotation of the free end of the torsion fibre necessary to restore the beam under load to a predetermined zero position was directly proportional to the load. *Neher*'s balance had a sensitivity of ca. 0.001 μg with a load capacity of 1 mg.

Kirk, *Craig*, *Gullberg*, and *Boyer*[10] used various features from the balances of *Steele* and *Grant*, *Pettersson*, and *Neher* in designing an instrument more suited to ultramicro analytical work. In this balance a fused quartz rod beam of cantilever construction was mounted on a quartz torsion fibre. The free end of this fibre was attached to a calibrated torsion head. Constant tension on the torsion fibre was achieved by inserting a flexible quartz bow at the other end of the torsion fibre. The amount of torsion necessary to restore the beam to its original position was read from the calibrated dial.

In 1950, *Wilson* and *El-Badry*[11] described an ingenious method for the construction of a *Kirk-Craig* type balance. The beam of the *Kirk-Craig* balance was made entirely of fused quartz, all the joints being made by fusion of the various members. This rather delicate operation was achieved by using a special jig assembly to hold the fibres in place. The balance devised by *Wilson* and *El-Badry* differed only in minor details from that of *Kirk*, *Craig* and co-workers, except that an entirely new method was used in assembling the beam. The construction of a fused beam requires complicated manipulation and strict cleanliness, because contamination of the quartz with foreign material of any kind leads to the formation of brittle joints. *Wilson* and *El-Badry* simplified the construction of this type of balance greatly by showing that the beam could be joined together very simply with an organic water-repellent adhesive such as "Durofix". The joints thus obtained were strong and neat, being almost invisible to the eye. The beam assembled by this method was rigid and could survive relatively rough treatment.

Carmichael[12] subsequently described the design and performance of a fused silica microbalance in which the beam was essentially similar to those used by *Kirk*, *Craig* and co-workers and by *Wilson* and *El-Badry*. Various refinements in construction were made, but the most notable feature of its construction was the use of a metal block (channeled to hold the various moving parts) to house the whole beam assembly. By this device the undesirable effects introduced through thermal convection (caused by temperature differences in the large volume of air enclosed in the cases of earlier balances) were avoided.

The total load capacity of most of the balances already described is rather limited, but quartz fibre balances of the suspension-torsion type have a much larger load capacity. Thus the *Garner* microbalance has a

load capacity from 0.6 to 5.0 g and a sensitivity of 10^{-9} g. The remarkable load capacity and sensitivity of this balance make it a very suitable instrument for determining minute changes in the weight of heavy objects, cf. *Kuck*, *Altieri* and *Towne*[13]. On the other hand, it has been observed by *Cunningham*[14] that the design of the instrument could be improved to eliminate a pronounced tendency for zero-drift to occur. It is certainly the case that much more stringent conditions are necessary to protect it from environmental sources of disturbance than those which are necessary for use of the *Wilson-El-Badry*, *Kirk-Craig* and *Cunningham* types of balance. Another feature in which the *Garner* balance differs markedly from the others is in the large inertia of the loaded balance. This is overcome by manual damping, but it adds considerably to the time necessary to establish equilibrium conditions. It should be emphasized, however, that these limitations of the *Garner* balance are more than offset when it is necessary to weigh a heavy object, for none of the other balances can be used for this purpose.

Formulae relating the performance of the difference types of quartz fibre balance to various parameters of the system have been evolved by *Cunningham*[14].

Construction of the Ultramicrobalance

For the construction of the balance described subsequently in this paper, it was decided to retain the simple manner of assembly of the *Wilson-El-Badry* model, whilst incorporating some of the refinements present in the relatively much more expensive and complicated balances evolved by other workers.

(1) *Construction of the Quartz-fibre Beam*

The beam system finally chosen by us differs only slightly from that used by *Wilson* and *El-Badry* and by *Kirk*, *Craig* and co-workers. The cantilever beam Fig. 1 consists essentially of a stout horizontal member AB of 200 μ, bisected by a similar main vertical member CDN at right angles to it and joined to it by two 70-μ struts CP and CK. These struts continue beyond the junctures with the main horizontal member and meet the two 70-μ side vertical members HA and MB at L and S. The 25 μ index fibre HM is stretched over the top of these side vertical members. The points K and P where the strut fibres meet the horizontal of the beam form the points of attachment of the scale-pan suspension fibres. The 200-μ lesser horizontal member EF is

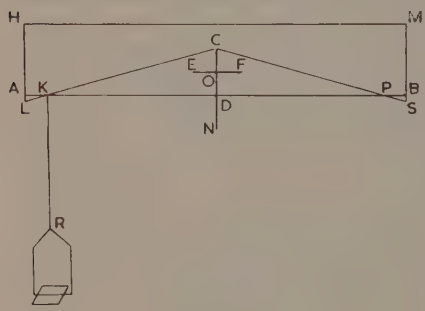


Fig. 1.

mounted horizontally on CD and bisecting it. The main vertical member of the beam projects below AB to an extent DN which is of variable length. The dimensions of the various members are given in Table I.

Table I

	Diameter (μ)	Length (Inches)
Main Horizontal AB ...	200	4.2
Lesser Horizontal EF ..	200	0.38
Index Fibre HM	25	4.2
Struts CL, CS	70	—
Main Vertical CD	200	0.4
Side Verticals AH, BM .	70	0.5
Spacing KD, DP	—	2.0
Spacing CO	—	0.2
Spacing DN	—	ca. 0.5
Suspension Fibre KR ...	5	1.2

1 Inch = 25.399 mm

Assembly of Beam Unit

The manner of assembly is that due to *Wilson* and *El-Badry*. The details of the beam were carefully drawn out on good quality black drawing paper in pencil. The pencil lines of the drawing were extrapolated beyond the various points of juncture for an indefinite distance of the order of —2 inches as circumstances required. This plan was left pinned to the drawing board and a plate of 2 to 3 mm thick glass was superimposed on it and also clamped to the board. At various points along the extrapolated lines of the drawing, as seen through the glass, small sections of microscope slide were glued to the glass plate with Durofix adhesive (see Fig. 2). When the latter had set in position, a small drop of Durofix was placed on the two microscope slide sections covering the extensions of AB and a 200-μ quartz fibre was carefully placed in position on the two supports and maintained there until the adhesive had set. The main vertical fibre CD was then passed underneath AB and likewise secured in position on the appropriate slide sections with a small amount of adhesive. The intersection of the two fibres at D was made into a firm joint by applying a small amount of solution of adhesive (one volume of Durofix in 5 volumes of amyl acetate) to the point of intersection. When the first application of dilute adhesive had dried, another was made until the joint was quite firm. The diluted adhesive was best applied with a short length of 100- to 200-μ quartz fibre let into a length of glass tubing and cemented to it with Durofix. This formed a very convenient tool, not only for applying small droplets

of adhesive, but also for adjusting the various fibres accurately into position.

When this joint was firm the struts *CL* and *CS* were positioned carefully, passing over the main vertical and under the main horizontal.

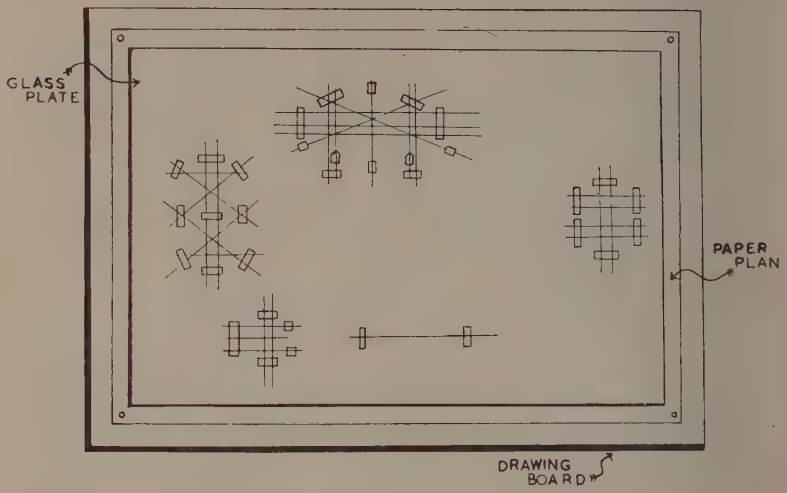


Fig. 2

The joints at *C*, *K* and *P* were carefully made. After these had set, the side vertical members were laid under the main horizontal *AB* and over the struts at *L* and *S*. The joints at *A*, *B*, *L* and *S* were carefully made with dilute adhesive. The lesser horizontal member was set in position carefully over the other fibres and the joint with the main vertical, *CD* was made at *O*. This was done by repeated additions of adhesive to the upper side of the junction of *EF* and *CD* (i. e. the side nearest *C*). The lower side of the junction (i. e. that facing *D*) was kept as free of adhesive as possible. In this case it was found preferable to use undiluted Durofix after the first preliminary joint had been made with dilute adhesive. When dilute adhesive was used, it spread round all sides of the joint so that when the beam was subsequently mounted on the torsion system and fixed in position, the joint at *O* was weakened by the further addition of adhesive.

The extensions of the brace fibres beyond the beam were cut-off near to *C* by use of a pair of fine tipped manicure scissors, and also the upper extensions of the main vertical member. The index fibre was then stretched over the appropriate slips of microscope slide and fixed firmly to them, after which the joints at *H* and *M* were made with dilute

adhesive. The index fibre should pass over the side vertical members. The extensions of the index fibre were cut off and those of the struts below the beam and also the extensions of the side vertical members below the beam. The extensions of the lesser horizontal member beyond *E* and *F* were cut off using the manicure scissors. If the joint at *O* has been firmly made there is no difficulty in this operation even though the fibre is robust. This leaves the beam unit complete, but still attached to the assembly plate by the upper extensions of the side vertical members, those of the main horizontal member and the lower extension of the main vertical member. The beam unit should be left thus till required for assembly of the entire quartz system.

(2) *Construction of the Torsion System and Constant Tension Bow*

The torsion system (Fig. 3) consists essentially of two short 200-μ quartz axle rods *AE* and *FB* at either end with a similar piece *CD* near the middle. The front torsion fibre (20 μ) *DF* is slightly longer than the rear torsion fibre *CE*. The 200-μ rods at either end serve as axles for loading the torsion system into the balance block, whilst the centre rod *CD* carries the beam unit. The constant tension bow *GHKI* is constructed of 120-μ quartz fibres. It is mounted near the forward end of *AE* so that the line of *AE* bisects that of *GH*. When it has been fixed in position, the part of *AE* between *GH* and *IK* is cut out or it can simply be broken by cutting with manicure scissors. The various dimensions are shown in Table II.

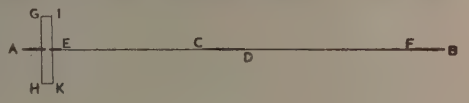


Fig. 3

Table II

	Diameter (μ)	Lenght (inches)
Axle Rod *AE*	200	0.4
Axle Rod *FB*	200	0.2
Central Rod *CD*	200	0.4
Rear Torsion Fibre *EC* .	20	2.6
Front Torsion Fibre *DF*	20	3.0
Long members of Bow *GH, IK*	120	0.8
Short members of Bow *GI, HK*	120	0.1

Assembly of Torsion Unit

The details of the torsion unit as described above were carefully drawn out on the same sheet of black drawing paper as was used for the

beam unit. The position of the quartz bow was carefully outlined and the lines of its construction were extrapolated as described previously. Sections of microscope slide were fixed in position at short distances beyond the unit along the extended lines as seen through the glass plate. In addition a thin section of microscope slide was situated on the glass plate over the middle of the central member *CD*.

The main 200-μ horizontal member *AB* was laid and fixed in position not only at both ends, but also in the middle (using dilute adhesive here). The long members of the quartz bow were laid over the main horizontal member and fixed firmly in place. Dilute adhesive was added to make firm joints at the points of contact of *GH* and *IK* with *AE*. The shorter members of the quartz bow were laid passing over one of the long members and under the other. The joints *G*, *H*, *K*, *I* were formed with dilute adhesive. The main horizontal fibre was cut at *F*, *D*, *C* and *E* and between *IK* and *GH*. A droplet of dilute adhesive was placed on *F*, *D*, *C* and *E*. The torsion fibre was then stretched along the length of *AB* and pressed into position at *E*, *C*, *D* and *F* with the point of a steel needle. After the adhesive had set at these points, the extensions were cut off. The extensions of the fibres of the quartz bow were cut, leaving the torsion system attached to the glass plate by the extensions of *EA*, *FB* and by the glass slip between *C* and *D*. The torsion fibre was led into position between two tags of adhesive paper as described by *Wilson* and *El-Badry*[11].

(3) *Construction of Scale-pan Cradles*

The scale-pan cradles *ABCDE* (Fig. 5) are of the conventional type, being constructed entirely of 110-μ fibres. The platinum scale pans rest on the base *FGHI* (Fig. 4) which is mounted on *ED* at right angles to the plane of *ABCDE*. Two scale-pan units are, of course, required, one for each side of the beam. The dimensions of the various members are given in Table III.

Table III

	Diameter (μ)	Length (Inches)
Side Members *AE*, *CD* ..	110	0.6
Base *ED*	110	0.4
Shoulders *AB*, *BC*	110	0.2
Sides of Scale Pan Support *FGHI*	110	0.3

Assembly of Scale-pan Cradles

The details of the scale-pan cradles were drawn out carefully on the same sheet of black paper as was used for the beam unit and torsion unit, extrapolating the various lines of the drawing.

Sections of microscope slide were fixed to the glass plate over the extrapolated lines of the drawing as shown. The horizontal fibres $EAA'E'$ and $DCC'D'$ (Fig. 4) were first laid carefully over the lines of the drawing

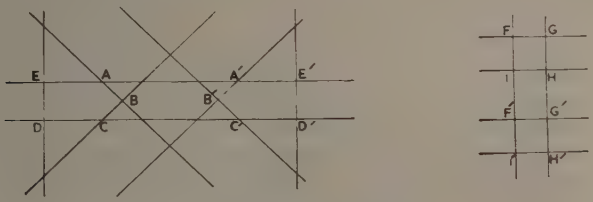


Fig. 4

and fixed to the appropriate microscope slides, with dilute adhesive. The base members ED and $E'D'$ were similarly placed in position over one horizontal fibre and under the other. The joints at E, D, E' and D' were made with dilute adhesive. The shoulder fibres AB, $A'B'$, CB and $C'B'$ were then laid over one horizontal fibre and under the other, and the joints were made at A, B, C, A', B' and C' in the usual way. The scale-pan supports were made by laying the $F\,I\,F'\,I'$ and $G\,H\,G'\,H'$ fibres and passing the cross members FG, $F'G'$, IH and $I'H'$ over the other fibres in all four cases. The corner joints were then made as usual by repeated addition of dilute adhesive from the end of a quartz needle.

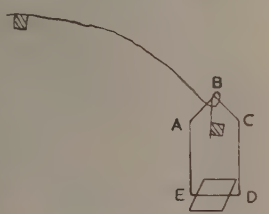


Fig. 5

When these operations had been completed, the extensions of the various fibres were cut off except that each scale-pan base was left with one extension fibre intact. Similarly, each scale-pan stirrup was left with one long arm AA' or CC' intact.

After having removed the stirrup $ABCDE$ from the board, it was fixed to a microscope slide by the extended fibre AA' using Durofix. It was then clamped vertically by the microscope slide so that the base ED rested on the surface of another glass plate. The scale-pan base $FGHI$ was likewise clamped in a horizontal position after fixing the extension to a microscope slide. Its position was adjusted by careful manipulation until it rested on ED midway between these two points, with the line of ED bisecting two opposite sides of the square. Joints were made with dilute adhesive at the points of contact, taking care that the plane of $FGHI$ was at right angles to that of $ABCDE$. The extension of the arm of $FGHI$ was then cut off as near to the square as possible. The other

scale-pan cradle was similarly completed. The extensions of the scale-pan cradles were then removed by use of the manicure scissors.

Attaching the Scale-pan Cradles to the Beam

The length of the 5-μ suspension fibre *KR* (Fig. 1) is 1.2 inches. To attach each scale-pan cradle to the beam, a length of 5-μ fibre ca. 4 to 5 inches in length was handled between two tags of gummed paper. The scale-pan cradle was placed resting on its base in an upright position on a glass surface and a drop of dilute adhesive was placed at *B* on the junction of the shoulder fibres, *AB* and *BC*. The 5-μ fibre was then wound round this junction once so that adequate contact was made with the droplet of adhesive. The scale-pan cradle was supported by the free end of the fibre whilst the adhesive at *B* dried. The other unit was treated similarly. The apex of the unit (*B*) was then placed over the appropriate point on the Plan (Fig. 2) by laying the scale-pan cradle horizontally on the glass plate. The free end of the fibre was then led over the beam and pressed into a droplet of adhesive placed at the point of suspension (*K* and *P*, Fig. 1), by using the tip of a steel needle. When the adhesive had set, another droplet of dilute adhesive was placed a short distance along *KD* from *K* (Fig. 1) and the 5-μ fibre was again pressed into this by using the steel needle. After this droplet of adhesive had set, the tail ends of the 5-μ fibre were removed by use of the scissors. The other scale-pan cradle was similarly attached to the other side of the beam by means of a 5-μ quartz fibre.

Final Assembly of Quartz System

The torsion system (Fig. 3) was removed from the glass assembly plate (Fig. 2) by loosening the adhesive, holding it to the microscope slide sections, with amyl acetate. The ends of the axles *EA* and *FB* were then pushed into the brass nipples and fixed there by squeezing Durofix into the nipple. When the adhesive had set, the nipples were loaded into the spindles of the balance block and fixed into position by tightening the grub screws. The variable tension screw at the rear of the balance block was adjusted so that only a very small sag occurred in the centre of the torsion system. The beam unit was then removed from the assembly plate by cutting the remaining fibres with the manicure scissors. The nipple in the torsion spindle of the balance was taken out and laid on the balance block behind the slot for the beam. The beam unit, handled by forceps, was placed carefully in its channel so that it rested against one side with the scale-pan cradles hanging down on each side into the shafts drilled for them in the block. The free nipple carrying the front axle *FB* and torsion fibre *DF* (Fig. 3) was then carefully passed through the angle *DCS* (Fig. 1) formed by the strut and

main vertical member of the beam, and it was inserted in the torsion head and secured there by tightening the grub screw. The beam unit was lifted so that the lesser horizontal member *EOF* (Fig. 1) rested on the central part of the torsion system, i. e. *CD* (Fig. 3), and so that the torsion member *CD* rested as close up against *O* (Fig. 1) as possible. The beam unit was farther positioned along *CD* so that the scale-pan cradles hung as near as possible to the centre of the scale-pan cradle shafts in the block. The beam itself was maintained vertically in this position by supporting between microscope slides clamped vertically from retort stands. A strong joint was then made at the point of contact of the beam with the torsion system by applying Durofix adhesive (undiluted) at this junction. When the adhesive had set, the supporting microscope slides were removed.

Attaching the Platinum Scale-pans

Two circular platinum scale-pans, 0.4 inch in diameter, were cut out from ca. 0.0003 inch thick platinum foil, by means of a circular stamp. These were weighed on a microbalance and their weight was adjusted as closely as possible by trimming their edges with a pair of fine tipped manicure scissors (or by dipping into aqua regia, etc. to reduce the weight). A small drop of dilute adhesive was placed on the underside of each scale-pan and these were then placed on the square bases of the scale-pan cradles. The adhesive was allowed to dry. The right hand scale-pan was then counterpoised, or its edge was trimmed with manicure scissors till the beam appeared to rest in a roughly horizontal position as far as the eye could judge.

The lights of the optical system were switched on and the objectives were focused on either end of the index fibre by means of the lateral and vertical adjustments on the holders carrying the objectives. When this had been achieved, vertical adjustment of the two objectives was made so that they lay in the same horizontal plane. The top of the balance was placed in position and the weight of the right hand scale pan was then increased or decreased carefully so that the two halves of the index fibre in the field of view of the eyepiece of the optical system lay in roughly the same straight line, with the calibrated torsion head at the zero position. The dial of the torsion head was then rotated till the two parts of the index fibre, viewed through the optical system, were collinear. The reading on the dial then gave the zero point of the balance.

Construction of the Quartz Fibres

Uniform lengths of quartz fibre were drawn by hand from 4-mm clear fused quartz rod using an oxygen coal gas flame. By this method it was found possible to draw quite uniform fibres of various diameters

from 200 to 70 μ. Fibres of the necessary uniform diameter were selected after measurement with the calibrated ocular scale of a microscope. A suitable length for each fibre is 8 to 9 inches. The selected lengths of fibre were mounted on a stiff sheet of white cardboard by fixing down each end with a small piece of gummed paper. The exact diameter was recorded at either end of the fibre. Cards containing 200-μ, 120-μ, 110-μ, and 70-μ fibres were prepared and stored in a suitable box till required for assembly of the quartz system.

The finer fibres viz. 25-μ, 20-μ and 5-μ were flame blown as described by *Neher* and *Strong*[9]. These fibres were measured as described above, and were stored by mounting between two bars of a metal rack, fixing each end of the fibre down with Durofix adhesive. Separate racks of each size of fibre were prepared in this way. Whereas the 70- to 200-μ fibres were readily visible and sufficiently rigid to be handled easily, the 5- to 25-μ fibres were more difficult to manipulate. Before detaching such a fibre from the rack, slips of gummed paper were affixed at either end. The fibre was then cut free and easily handled and positioned by means of the paper tags at either end.

Mechanical Parts

As mentioned previously, the beam of this balance does not swing in a case containing a large volume of air. The moving parts of the balance are housed in channels cut out of a solid block of aluminium alloy (Dural). The torsion fibre is situated in the main longitudinal channel between the torsion head drive and the constant tension device at the rear of the balance block. At the front end of the transverse channel which houses the beam of the balance, are mounted the objectives of the eye-piece comparator. These are mounted so that they are focused on the index fibre of the beam. The index fibre is illuminated separately on either side. The light from two 2.2-v spot bulbs (mounted in series in two special pull out bulb holders situated at the rear of the balance on either side of the constant tension adjusting screw), passes along through two perspex rods (shown as dotted lines in Fig. 6) which terminate flush with the rear side of the beam channel and thence by the mirror systems the two ends of the index fibre are illuminated. The scale-pans are housed in the shafts on either side of the balance, and can be loaded by opening the semicircular doors of the scale-pan shafts. To facilitate loading of the scale-pans, two round ended brass rods are raised under the pans till these rest securely on the ends of the rods. The scale-pans can then be loaded easily. The two brass rods are raised and lowered by operating the small control knob situated on the front of the balance immediately below the dial of the torsion head. Whilst the balance is not in use, these brass supports are raised so that the scale-pans rest on them.

The electric current supply for the two 2.2-v bulbs is obtained from the mains through a suitable transformer. The transformer is mounted well away from the balance to eliminate any undesirable effects such as heat, vibration and generation of static charges. The block of the balance is earthed to minimise and help disperse any tendency for static charge to be generated or picked up. Mounted in the removable wedge shaped top of the balance is a silica-gel drying disc. This is maintained in position by means of a split steel ring. Its purpose is to maintain a reasonably dry atmosphere within the relatively small volume of air contained by the various channels of the balance block, in order to prevent an unduly moist atmosphere from upsetting conditions within the balance case. Where a reasonably constant humidity is maintained in the laboratory its use is not necessary.

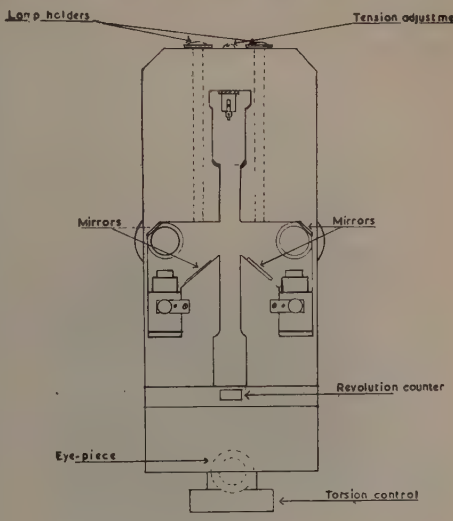


Fig. 6

The eye-piece comparator used for the optical system of the balance was obtained from Messrs. Beck, London (No. 3259). It has a magnification of $\times 5$. The $^2/_3''$ microscope objectives used in conjunction with it have a $\times 10$ magnification. The eye-piece comparator was mounted rigidly in the block at an angle of ca. 60°. The images from the two objectives were reflected into the eye-piece comparator by means of two front-silvered mirrors let into the block at a convenient angle. The revolution counter was situated on top of the balance case immediately behind the eye-piece of the instrument, and was connected to the torsion drive by means of the gearing system shown in Fig. 11.

A brief explanation of the various units is given below.

The Tension Adjustment

The tension adjustment device serves to alter the sag of the torsion fibre so that the index fibre of the beam lies in the middle of the field of view through the optical system of the balance. The whole mechanism is clamped rigidly into the balance block between *A* and *B* (Fig. 7). The

rear axle of the torsion fibre is cemented into the drilled nipple E which is loaded into the movable cylinder D and secured there by the grub

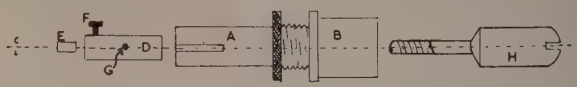


Fig. 7

screw F. Lateral movement of the latter is obtained by turning the spring loaded screw H, whilst the pin G, moving in the slot of A, prevents any circular motion of the torsion system when adjustments are made.

The Objectives

Fig. 8 shows the side and front views of one of the mounts carrying the objective A. The mount B is fixed rigidly to the balance block by a bolt passing through a hole drilled in it. The objective A is screwed into a hollow tube C. This tube is attached to the stirrup D through the axle screw E. Turning this screw allows horizontal movement of the objective so that it may be focused on the index fibre. Vertical adjustment of the objective is obtained by turning the milled nut F. This raises or lowers the stirrup D which carries the objective tube C. The spring loaded shaft G passing through a hole drilled in the mount B prevents angular motion of the objective whilst adjustments are made.

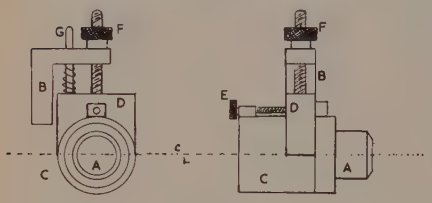


Fig. 8

The Doors of the Balance

Little need be said of this unit as its functioning is fairly obvious. Fig. 9 shows the front view of the unit with the door B cut out of the side of the tube C which fits into the shaft of the block. The unit is mounted on the base of the block by the ring pivot E. The scale-pan arresting rods rise and fall through this ring. A slot cut in the milled edge of the base A and an arresting pin D allow the door B to be opened fully and closed fully when A is rotated as far as possible in either direction. The door B is approximately 0.6×1.5 inches in size.

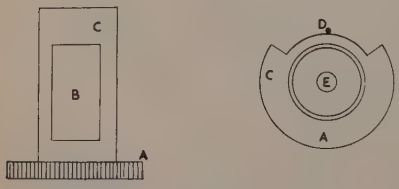


Fig. 9

The Pan Arrest Mechanism

The manner of action of the pan arresting mechanism is shown diagramatically in Fig. 10. The pan arresting rods are raised and lowered by the operation of the cam *A* through its action on the levers hinged at the points *C*. The cam is operated by the knob situated on the front of the balance block immediately below the torsion scale. This can best be seen from the photograph of the balance (Fig. 11).

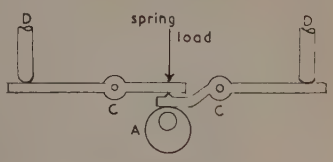


Fig. 10

The Torsion Head and Revolution Counter

The front end of the torsion fibres actuated by turning the dial of the torsion head. The motion is geared down by the insertion of a commercial "Muirhead" $^{20}/_{1}$ reduction drive between the spindle which turns the torsion fibre, and the knob where torsion is applied. Thus for every 20 revolutions of the knob of the torsion head, the fibre is turned through 360°. The revolution counter *B* (Fig. 12) is connected to

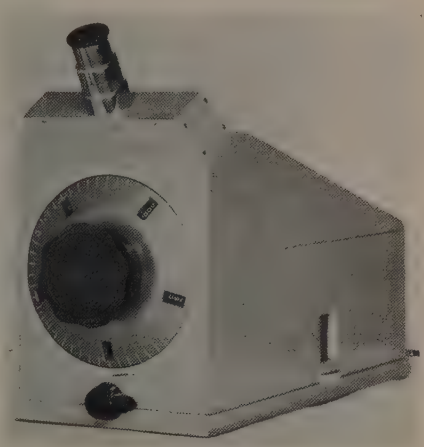


Fig. 11

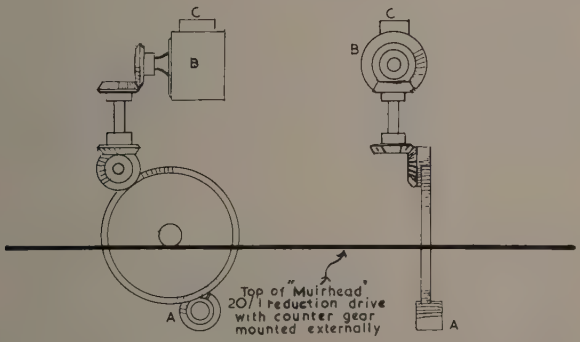


Fig. 12

the spindle carrying the torsion fibre by the gearing system outlined in Fig. 12 so that a final spindle to counter ratio of $^1/_1$ is obtained. The scale C of the counter is mounted level with the surface of the top of the block immediately behind the eye-piece comparator. As mentioned previously the graduated scale of the torsion head is divided into fifty divisions. Thus one revolution on the counter is equivalent to 50 scale divisions and 18° rotation of the torsion fibre.

The Block of the Balance

As mentioned previously, the block of the balance is made of hard aluminium alloy (Dural). The channels carved out of this block to house the moving parts of the quartz beam and the various mechanical units of the balance are sprayed with a dull black paint to minimise reflection of light inside the channels from bright metal surfaces. The channels

Fig. 13.

carrying the beam and the torsion fibre have a depth of 1.2 inch and a width of 0.6 inch at their narrowest points. The wedge shaped removable top of the balance is also slightly carved out to allow for housing the objective stirrup units, and to allow for generous tilting of the beam. The details of the metal block and removable top of the balance can best be seen from Fig. 13. Small projections on the top part fitt into holes drilled in the main block so that the top is always positioned correctly on replacement.

Operation of the Balance

The balance should be allowed to settle down to equilibrium for a few hours or preferably overnight on any occasion after having removed

the wedge shaped top of the case. Removal of the top of the case should only be effected when it is absolutely necessary. The electrical supply should be switched on first and the door of the scale-pan well should be opened briefly for a few seconds. The beam should then be released gently by rotating the small knob below the dial on the front of the instrument. The two ends of the index fibre will then be observed to swing freely when viewed through the eye-piece of the balance. In practice it was found useful to distinguish between the two ends of the fibre by inserting a disc of transparent green paper between the bulb and perspex rod on the right hand side and a disc of red paper on the other side. In this way the two halves of the field of view are coloured red and green and the left hand fibre moves over a red field of view whilst the other moves over a green field. The lens tube of the eye-piece of the balance is adjusted so that the ends of the two images of the fibre overlap whilst still remaining sharply in focus and the calibrated dial is rotated till the two images are exactly collinear. The reading on the revolution counter and the calibrated scale is taken on the zero-point for the weighing. The beam is then arrested.

The door of the left hand scale-pan well is opened and the object to be weighed is carefully deposited on the surface of the scale-pan using fine tipped forceps for the transference operation. The forceps are connected by wire to an efficient earthing strip to disperse any charges which might be transfered from the operator to the balance. This operation is completed as quickly as possible and the door of the scale-pan well is closed. The beam is released and the dial of the torsion head rapidly rotated in a clockwise direction till the two images of the fibre appear within the field of view. The torsion head is then rotated gently till the images of the index fibre are once more collinear. Several readings are taken over a period of 2 to 3 minutes. When a relatively heavy object is being weighed it is generally found that equilibrium is established by the time sufficient torsion has been applied whilst with a lighter object it is not obtained till the 3rd or 4th reading. The difference between the scale reading and the zero reading gives the angle of torsion equivalent to the weight of the object. The angle of torsion is simply multiplied by the calibration factor for the beam to obtain the true weight of the object, in terms of micrograms.

Calibration of the Balance

A length of fine platinum wire was chopped into short lengths and the total weight of all the pieces of wire was found by weighing carefully on a microbalance. Each piece of wire was then placed on the left-hand scale-pan and the angular deflection produced by it was measured by the torsion head. When all the pieces had been weighed in this way,

the sum of the deflections was equated to the total weight of platinum as found by the microbalance. The details of a calibration are shown in Table IV. The results shown in column 2 of the table are given in terms of revolutions of the dial and divisions of the same. The scale of the dial was divided into 50 divisions.

Table IV

Platinum Wire No.	Angle of Torsion	
1	414 revs. 36 divs.	
2	391 ,, 17 ,,	Total Weight of Platinum
3	234 ,, 34 ,,	Wire = 6.27 mg
4	428 ,, 8 ,,	
5	351 ,, 9 ,,	Angle of Torsion
6	366 ,, 7 ,,	equivalent to 6.27 =
7	351 ,, 44 ,,	4033 revs. + 308 Scale Div.
8	316 ,, 5 ,,	∴ *Sensitivity per Scale*
9	216 ,, 25 ,,	*Division* (i. e. Calibration
10	445 ,, 47 ,,	factor) $= \frac{6270}{201{,}958} =$
11	198 ,, 45 ,,	
12	323 ,, 31 ,,	0.03104 μg

Weighing out a Sample for Analysis

Chemicals are best weighed on the ultramicrobalance by the difference method. A small boat shaped container which can readily be handled by the flattened portion at either end can readily be made from 0.0003 inch thick platinum foil. A suitable boat about 0.2 inch long with a 0.08 flattened portion (for handling) at either end, about 0.6 to 0.8 inches wide and 0.08 to 0.1 inches deep has a weight of approximately 10 to 12 mg. Since such a load difference is well beyond the torsion restoration capacity of the quartz torsion fibre it is necessary to use a piece of platinum foil of approximately the same weight as a tare. The weight of the tare may be adjusted finely by dipping the platinum foil into a solution of aqua regia. Tub-shaped platinum weighing vessels prepared by forming round the end of a thin glass rod were also readily made and used.

The platinum weighing vessel is placed on a circular aluminium block and the powder or crystals to be weighed are transfered to the weighing vessel by means of a micro spatula consisting of a thin strip of platinum foil sealed into the end of a short piece of glass tubing. The weighing vessel containing the sample is then placed on the left-hand scale-pan of the balance, the door of the pan well is closed, the beam is released and the torsion head is rotated till the images of the index fibre in the eye-piece become collinear. The revolution counter and torsion dial read-

ings are then noted and the beam is arrested. The weighing vessel is next removed from the balance and is reweighed after tipping the sample into the reaction vessel. The difference between the two balance readings is then multiplied by the calibration factor for the beam to give the weight of the sample in micrograms.

Precision of Weighing

Some idea of the precision of weighing obtainable with the balance described may be obtained from the following experimental details. In these experiments a circular piece of quartz fibre was weighed repeatedly on the microbalance. The zero reading was taken and the quartz fibre was placed carefully on the scale-pan.

The beam was brought into equilibrium by rotating the torsion head and the reading of the balance was recorded in terms of revolutions and scale divisions (Column 3 of Table V). The beam was then arrested tem-

Table V

Weighing No.	Zero Reading	Angle of Torsion	Deviation from Mean
1	1 rev. 28 divs.	198 revs. 25 divs.	+ 1.8 divs.
2	—	198 ,, 25 ,,	+ 1.8 ,,
3	—	198 ,, 21 ,,	− 2.2 ,,
4	—	198 ,, 22 ,,	− 1.2 ,,
5	—	198 ,, 24 ,,	+ 0.8 ,,
6	—	198 ,, 23 ,,	− 0.2 ,,
7	—	198 ,, 21 ,,	− 2.2 ,,
8	—	198 ,, 25 ,,	+ 1.8 ,,
9	—	198 ,, 22 ,,	− 1.2 ,,
10	1 rev. 32 divs.	198 ,, 24 ,,	+ 0.8 ,,

Mean of Torsion Angle = 198 revs. 23.2 divs.
Numerical Sum of Deviations = 14 divs. Av. Deviation = 1.4 divs.
True Average Weight of Sample = 305.14 μg
Precision of Weighing = 1.4 × 0.031 μg = 0.0434 μg

porarily, released again and the torsion head was turned back to the original zero reading. The beam was once more arrested temporarily, then released. The torsion head was again rotated till the images in the eye-piece became collinear, when the scale readings were recorded. This series of operations was carried out till ten sets of scale readings had been obtained. The quartz ring was then removed and the zero point of the balance was once more recorded. The data obtained shows that the balance can easily be set to within 2 scale divisions and that the precision of weighing is of a reasonable order.

General Considerations

The balance was used in our laboratory mounted on a cork mat on a firm bench. No special precautions were taken to insulate the instrument from the usual fluctuations in laboratory temperature. The linear coefficient of expansion of quartz is remarkably small and the excellent temperature stabilising effect of the solid metal block of the balance case smoothes out any possible sudden fluctuation in temperature in the neighbourhood of the instrument. Over a period of a year during which the balance was in constant use by several operators virtually no change in the calibration of the instrument was observed, and no undesirable effects due to temperature changes in the laboratory were reported. Local vibrations have remarkably little effect on the stability of the instrument. Striking the bench, on which the balance is mounted, with a sharp hammer blow produces rapid oscillation of the images of the index fibre as viewed through the eyepiece of the comparator system, but this oscillation damps down completely in 25 seconds and the beam comes to rest in exactly its former position.

The maximum load which the balance is capable of taking could only be ascertained by breaking the torsion fibre and this was therefore not investigated, but samples of the order of 700 μg have been successfully weighed without damage to the instrument. This weight corresponds to ca. 450 revolutions of the torsion head and therefore 22 to 23 revolutions of the torsion fibre.

This remarkable amount of torsion is surprising in view of the fact that most other workers in this field have restricted rotation of the quartz torsion fibre to 8 to 10 complete revolutions. Whether this is due to extreme caution on the part of these earlier workers or whether the difference in behaviour can be accounted for due to our method of assembling the torsion system is uncertain. It is certainly the case that the use of fused joints leads to brittleness of the torsion system when contaminants are present, and it may well be that our complete avoidance of fused joints by using adhesive to make these joints can account for this difference.

The entry of dust into the balance must be guarded against whenever possible. This fact was taken into consideration in designing the balance. Provided the doors of the pan-wells are not opened when any vigorous air currents are in motion near the balance, the doors of the balance can be left open for a considerable period without much change in the zero point of the balance. Removing the top of the balance case has a marked effect, however, and this is to be avoided except when absolutely necessary.

The prevailing conditions in the laboratory in which the balance has so far been used are fairly humid. This alone would tend to minimise

the pick-up and generation of electrostatic changes in and near the balance case. As a precaution, however, the metal block of the balance was connected to a good earth and the forceps, with which the objects being weighed were handled, were also earthed. In addition, the polished aluminium loading block on which the platinum weighing vessels were placed during insertion of the sample was also connected to earth. The use of a radio-thallium source as recommended by other workers was not found to be necessary. The zero point of the balance was found to be extremely stable. The variation observed from one end of the day to the other rarely exceeded 5 scale divisions.

Acknowledgements

We wish to thank the Department of Scientific and Industrial Research for a research award enabling this work to be carried out. Our thanks are also due to the Atomic Energy Research Establishment at Harwell for the gift of some accurately drawn quartz fibres.

Special thanks are due to Dr. *C. L. Wilson* of Queens University, Belfast, for giving us the benefit of his advice and experience and also to Mr. *W. Duggins* of the Machine Shop of this department without whose skill and ingenuity the mechanical parts of the balance could not have been made.

Summary

The construction of a robust quartz fibre ultramicrobalance has been described. The quartz fibre beam is assembled very simply without the use of any elaborate jig system by the method described by *Wilson* and *El-Badry*. The beam and torsion system are housed in a solid metal block thus minimising the undesirable phenomena associated with temperature fluctuations and with large air spaces inside balance cases. This robust, compact ultramicrobalance is capable of weighing samples less than 700 μg with a precision of 0.04 μg. The zero point of the balance is remarkably stable and no special precautions are necessary for the installation of the instrument other than the use of a firm table or bench.

Zusammenfassung

Der Aufbau einer widerstandsfähigen Quarzfaden-Ultramikrowaage wird beschrieben. Der Quarzfaserbalken ist nach der von *Wilson* und *El-Badry* angegebenen Methode sehr einfach ohne irgend ein besonderes Schwingungssystem angebracht. Der Balken und die Torsionselemente sind in einem fest zusammengefügten Metallblock untergebracht, so daß dadurch unerwünschte, mit Temperaturänderungen und größerem Luftraum im Waagengehäuse zusammenhängende Erscheinungen möglichst unterdrückt werden. Diese robuste, stabil konstruierte Ultramikrowaage eignet sich zur Wägung von Proben unter 700 μg mit einer Genauigkeit von 0,04 μg. Der Nullpunkt der Waage ist bemerkenswert stabil. Für die Aufstellung des Instrumentes

sind mit Ausnahme eines stabilen Tisches keine besonderen Vorkehrungen nötig.

Résumé

Description de la construction d'une balance robuste à fibre de quartz. L'assemblage du fléau en fibre de quartz est réalisé de façon très simple d'après la technique de *Wilson* et *El Badry* sans emploi d'un système oscillatoire compliqué. Le fléau et le dispositif de torsion sont placés dans un bloc métallique solide ce qui réduit les phénomènes nuisibles dûs aux variations de température et aux grands espaces vides intérieurs à la cage de la balance. Sur cette ultra microbalance robuste et compacte, il est possible de déterminer des masses d'échantillons inférieures à 700 μg avec une précision de 0,04 μg. Le point zéro de la balance est remarquablement stable et il n'est pas nécessaire de prévoir une installation spéciale de l'instrument: une table ou un banc solides suffisent.

References

[1] *W. Weber*, Wilhelm Webers Werke, Bd. 1. Berlin: 1892. p. 499.
[2] *B. D. Steele* and *K. Grant*, Proc. Roy. Soc. London **A 82**, 580 (1909).
[3] *H. Pettersson*, Thesis, University of Stockholm, Göteborg (1914).
[4] *E. Salvioni*, Missina (1901).
[5] *B. B. Cunningham* and *L. B. Werner*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1521 (1949).
[6] *W. Nernst* and *E. A. Riesenfeld*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2086 (1903).
[7] *E. A. Riesenfeld* and *H. F. Moeller*, Z. Elektrochem. **21**, 131 (1915).
[8] *F. Emich* and *J. Donau*, Mh. Chem. **36**, 412 (1915).
[9] *H. V. Neher* and *J. Strong*, Procedures in Experimental Physics. New York: Prentice Hall. 1942.
[10] *P. L. Kirk*, *R. Craig*, *J. E. Gullberg*, and *R. Q. Boyer*, Analyt. Chemistry **19**, 427 (1947).
[11] *C. L. Wilson* and *H. M. El-Badry*, Symposium on Microbalances, Royal Inst. of Chemistry London, 1950.
[12] *H. Carmichael*, Canad. J. Physics **30**, 524 (1952).
[13] *J. A. Kuck*, *P. L. Altieri* and *A. K. Towne*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 254.
[14] *B. B. Cunningham*, Nucleonics **5**, 62 (1949).

Washington Singer Laboratories, University of Exeter, Devon, England

Ultramicro Potentiometric Titrimetric Analysis

Differential Electrolytic Potentiometry in Redox Systems

By

E. Bishop

With 5 Figures

(Received July 18, 1955)

A preliminary announcement of the technique of differential electrolytic potentiometry has been made[1], and a full account of the investigations on the macro scale will be published elsewhere. Credit for the original use of electrolytic phenomena in titrimetric analysis may be given to *Dutoit* and *von Weisse*[2], in their study of precipitation reactions with metal electrodes. Briefly, the present method consists in immersing two electrodes in a titration solution, passing a minute current between them, and measuring the potential set up across them. The solutions are stirred, and the current maintained well below the polarographic diffusion current. The circuit carrying the current is heavily ballasted by high value series resistors to stabilise and reduce variation in the electrolytic current. Even so, the latter does show variation, and may give an inflection coinciding with the endpoint. The two electrodes behave independently of each other, but their behaviour is dependent on the nature of the ions in the solution, the magnitude of the current, the size of the electrodes and their distance apart. The method is related to such other techniques as derivative polarography[3], constant and zero current potentiometry[4], dead stop[5], bimetallic[6] and differential metallic[7] systems and so on, and the investigations have thrown some additional light on these. Thus it has emerged, for example, that in the so-called constant current methods, even in the most heavily ballasted circuits, the current does vary. Studies of the effects of reversible and irreversible electrode systems, current magnitude, electrode size and separation, ballasting, source potential and the behaviour of individual

electrodes have been made, and are to be published elsewhere. These investigations have raised some fundamental issues.

The immediate advantages of the method are first, the break in potential at the endpoint and the sharpness of the break may, in favourable cases, be as much as ten times those of the normal potentiometric method, and are, in a measure, under the control of the operator: second, the rate at which the potentials reach equilibrium is often much faster, again, in favourable cases, by a factor as great as ten, than in precise potentiometric work: third, the method is simple and eliminates the standard half cell and salt bridge. The speedy equilibration and the magnitude and sharpness of the potential breaks render curve plotting unnecessary unless the highest precision is desired, and can, if required, afford a method as rapid as direct titration using a visual indicator.

The directness and simplicity of the method, together with the possibility of preparing and using electrodes of extremely small physical size, make it attractive for very small scale working, and this paper describes the application to oxidation-reduction titrations on the ultra-micro scale.

On this scale, with total solution volumes of the order of 1 μl, it is difficult to locate an endpoint precisely with visual indicators, so electrometric methods are commonly used. Here again, with such small volumes, difficulty arises in accommodating electrodes, salt bridge and burette tip in the space available, and if unshrouded electrodes, that is bare wires, are used, as in the platinum loop method[8], air—liquid interfacial potentials are liable to cause trouble. In the differential electrolytic potentiometric procedure, the electrodes can easily be accommodated in a drop of 1 μl, and incorporated in the support for the solution, leaving the rest of the space free for the burette tip. Excellent results have been obtained on the macro, semi-micro and micro scales, and the method itself presents no extra problems on the ultra-micro scale. The difficulties of working on this scale are the physical ones of dimension in measurement of volumes, particularly in regard to burettes. Coulometric generation instead of volumetric addition of reagent offers a solution to this problem.

Apparatus

Pipettes. Wigglesworth automatic zero pipettes[9] of capacities from 0.05 to 1.0 μl were made up.

Burettes. Conventional capillary burettes were used. Since it was desired to read volumes of 0.05 microlitre to a precision of about 0.2%, that is to 10^{-10} litre, precision thermometer tubing of very fine bore (approximately 0.04 mm—giving 62 cm per μl) kindly supplied by

Messrs H. J. Elliott Ltd., was used, in conjunction with a horizontal cathetometer. With this size of bore the capillary height is about 65 cm, which is inconvenient for working, and gives very slow delivery, so a working height of 40 cm was used together with a mercury piston controlled through a levelling device. This arrangement is unsatisfactory, unstable, difficult to use and not to be recommended; a vernier micrometer burette, or coulometric generation of the reagent would be more suitable.

Titration vessels. A platform type (compare the condenser rod of *Benedetti-Pichler*[10]) vessel was used with the electrodes protruding through the base into a saucer shaped depression which held the titration solution. The electrodes were made of 45 s.w.g. (0.07 mm diameter) platinum wire. At first the vessel was made by drawing glass capillaries to about 1 mm diameter, inserting a hairpin of platinum wire in a 2-cm length of capillary such that the wire projected from both ends, filling the capillary with finely ground "Araldite" resin, curing the resin at 120°C, trimming the bend off the wire in the cup shaped depression formed by capillary retraction to take the titration liquid, and attaching the connecting wires from the current supply to the other ends of the platinum wires. It was later found that the Araldite lead to splintering of the glass, and rendered the electrodes liable to fracture at the junction with the resin. Similar electrode assemblies made with sealing wax were satisfactory for acid solutions. Attempts to provide stirring by making a rotating platform with commutator connections were unsatisfactory due to erratic potentials. Finally, in order to surround the solution with a moist chamber, and to provide for the use of an inert atmosphere, the all-glass apparatus of Fig. 1 was made. Stirring was effected by vibration of the central pillar, or by vibration of the long, fine burette tip, though it was found that mixing in the quiescent solution was adequate without additional stirring.

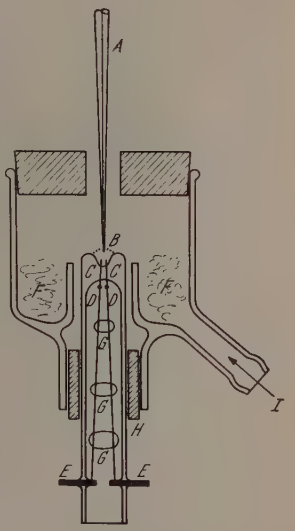


Fig. 1. Titration Platform with Moist Chamber

A	Burette tip
B	Titration solution
C C	45 s.w.g. Platinum Electrodes
D D	30 s. w. g. Platinum Wire
E E	22 s. w. g. Platinum Wire
F F	Moist Cotton Wool
G G G	Fused glass spacers
H	Rubber Tubing
I	Nitrogen inlet

Circuit. The supply of electrolytic current should be heavily ballasted, that is, include a series resistor of very high value, which should be

known to within 10% so that the maximum permissible current is not inadvertantly exceeded, and for ultramicro work should give between 1 and 5×10^{-9} amp, when using 0.07 mm diameter electrodes 1 mm long and 0.5 mm apart. The source voltage should not be less than 1 volt; a 2-volt accumulator with a series resistor of 400 to 1,000 Megohms is suitable. The potential developed is conveniently measured with a valve voltmeter of the pH meter type, with an input current of 5×10^{-13} amp or less. The simplest form of circuit is shown in Fig. 2.

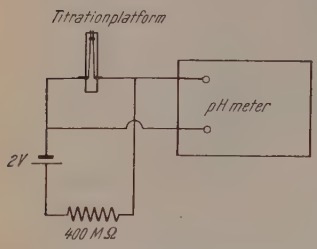


Fig. 2. Simplest form of circuit

Experimental

The required amount of solution is transferred to the titration platform, other necessary reagents, such as acids, added, the solution diluted to cover the electrodes, and the titration carried out. With a very slow delivery burette, it is sufficient to immerse the burette tip and observe the potential, withdrawing the tip when the potential suffers a sudden change. In reactions where both oxidant and reductant are reversibly electrolysed, the potential climbs to a sharp peak at the endpoint and immediately drops again. In some cases the peak is so sharp that care must be taken not to run right through it and miss the endpoint. In reactions where the reductant is not reversibly electrolysed, the potential attains a high value and drops suddenly to near zero at the endpoint. In reactions where the oxidant is not reversibly electrolysed, the potential remains very low until the endpoint, when it suddenly rises to a high value. If the reductant is placed in the burette, the latter two curve forms are inverted.

The value of the electrolysis current, which has been measured in this study, has a certain critical value for a given physical size and distance of separation of the electrodes, above which errors are introduced and the results are usually high. This upper limit has been determined, and found to be, for example, for 0.07 mm diameter electrodes, 1 mm long and 1 mm apart, 0.012 microamp. Since, in a measure, the potential break is proportional to the current used, and speed of equilibration is greater at higher currents, it is advisable to work within about 10 to 70% of this limit. In the reactions investigated in this study, using electrodes of 45 s.w.g. platinum, 1 mm long and 0.5 mm apart, a current of 0.005 microamp has been found generally to be satisfactory. The source voltage and ballasting resistance should be kept as high as practicable. Thus, 2 volts and 400 Megohms, or 4.5 volts and 1,000 Megohms is suitable. Work on higher source voltages and series resistors up to 10^{12} ohms

is in progress. With such high impedance circuits, interference pickup and hand capacitance effects are liable to occur, rendering efficient earthing and screening an advantage. The maximum theoretical error caused by an electrolysis current of 0.005 microamp is 1.8×10^{-10} equivalents per hour. In terms of decinormal titrants this is 0.0018 μl per hour.

Results

The results reported were all obtained by the graphical method. In each case, 1-mm electrodes, 0.07 mm diameter and 0.5 mm apart were used, with a current of 0.005 microamp, from a source of 2 volts and a series resistance of 400 Megohms.

Reactions in Which Both Electrodes Function Reversibly

Examples of this type are titrations of ferrous iron with cerate, of ferrocyanide with cerate, of thallous thallium with bromate and of ferrous iron with permanganate. Specimen results are given in Table I,

Table I

Titration	Solution	Millimicroequivalents		Error %
		Calculated	Found	
Fe^{2+} with Ce^{4+}	0.1 M Fe^{2+}, 1.0 M H^+	50.20	50.15	— 0.1
		50.20	50.15	— 0.1
	(1)	37.52	37.53	+ 0.03
		37.52	37.52	0
	0.01 M Fe^{2+}, 1.0 M H^+	4.98	5.00	+ 0.4
	nitrogen atmosphere	4.98	4.98	0
		2.80	2.78	— 0.7
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ with Ce^{4+}	0.1 M $[Fe(CN)_6]^{4-}$, 1.0 M H^+	51.60	51.60	0
	(2)	51.60	51.61	+ 0.02
	0.01 M $[Fe(CN)_6]^{4-}$, 1.0 M H^+	6.00	6.00	0
		4.00	4.01	+ 0.25
Tl^+ with BrO_3^-	0.05 M Tl^+, 1.0 M HCl (3)	48.84	48.83	— 0.02
		48.84	48.86	+ 0.05
Fe^{2+} with MnO_4^-	0.1 M Fe^{2+}, 1.0 M H^+ (4)	40.03	40.04	+ 0.02
	nitrogen atmosphere	41.90	41.88	— 0.05

(1) (2) (3) (4), The endpoint curves of these titrations are shown in Fig. 3.

and typical endpoint curves, showing the nature and magnitude of the potential change, are given in Fig. 3.

Reactions in Which the Cathode Performs the Major Function

If the oxidant is in the burette, the potential attains a high value, rising often to a little peak, then falls abruptly to near zero, as in the titration of arsenic, antimony or hydrazine with bromate. If the reductant is in the burette, the potential, initially low, rises sharply, perhaps to a

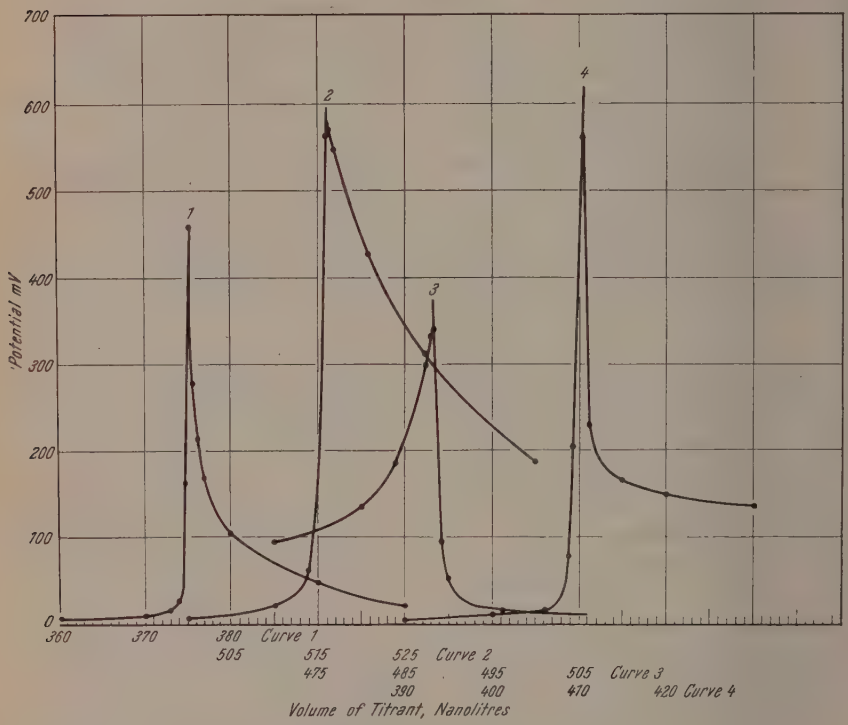


Fig. 3. Reactions in which both electrodes function reversibly

Curve 1. Titration of Fe^{2+} with Ce^{4+}
,, 2. ,, ,, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ with Ce^{4+}
,, 3. ,, ,, Tl^{+} with BrO_3^{-}
,, 4. ,, ,, Fe^{2+} with MnO_4^{+}

Compare Table I

peak, and remains at a high value, as in the titration of iodine with arsenic, antimony or thiosulphate. Repeated determinations of copper by addition of iodide and titration of the liberated iodine with thiosulphate did not yield any detectable deposit of copper on the cathode.

Specimen results are given in Table II, and typical endpoint curves are shown in Fig. 4.

Table II

Titration	Solution		Millimicroequivalents		Error %
			Calculated	Found	
As(III) with BrO_3^-	0.05 M As^{3+}, 1.0 M H^+	(1)	50.41	50.41	0
			50.41	50.41	0
	0.05 M As^{3+}, 1.0 M H^+, 0.1 M Br^-		51.22	51.22	0
			51.22	51.21	— 0.02
	0.005 M As^{3+}, 1.0 M H^+		5.12	5.12	0
			5.04	5.05	+ 0.2
Sb(III) with BrO_3^-	0.05 M SbO^+, 1.0 M H^+, 0.1 M Br^-	(2)	51.20	51.20	0
			51.20	51.20	0
			51.20	51.22	+ 0.04
	0.005 M SbO^+, 1.0 M H^+, 0.1 M Br^-		5.41	5.41	0
			2.18	2.19	+ 0.5
N_2H_4 with BrO_3^-	0.025 M N_2H_4, 1.0 M H^+, 0.1 M Br^-	(3)	49.57	49.57	0
			49.42	49.42	0
	0.0025 M N_2H_4, 1.0 M H^+, 0.1 M Br^-		5.11	5.11	0
			5.11	5.11	0
	0.00025 M N_2H_4, 1.0 M H^+, 0.1 M Br^-		0.60	0.60	0
			0.60	0.60	0
	0.025 M N_2H_4 (0.012 μA), 1.0 M H^+, 0.1 M Br^- (0.001 μA)		49.57	49.57	0
			49.57	49.57	0
I_2 with As(III)	0.1 M I_2, Bicarbonate buffer	(4)	51.52	51.52	0
			51.52	51.51	— 0.02
	0.01 M I_2, Bicarbonate buffer		4.98	4.98	0
			4.98	4.99	+ 0.2
I_2 with Sb(III)	0.1 M I_2, Bicarbonate buffer	(5)	50.80	50.80	0
			50.80	50.80	0
	0.01 M I_2, Bicarbonate buffer		5.21	5.21	0
			5.21	5.20	— 0.2
I_2 with $S_2O_3^{2-}$	0.1 M I_2, 0.1 M H^+	(6)	51.64	51.64	0
			51.64	51.65	+ 0.02
Cu^{2+} with I^- and $S_2O_3^{2-}$	0.1 M Cu^{2+}, 1 M $HO\bar{A}c$		49.34	49.34	0
			49.34	49.32	— 0.05

An atmosphere of nitrogen was used in all titrations involving iodine. (1) (2) (3) (4) (5) (6), The endpoint curves of these titrations are shown in Fig. 4.

Reactions in Which the Anode Performs the Major Function

Examples of this type are the titration of ferrous iron with dichromate and, curiously, titration of vanadate with ferrous iron and the reverse

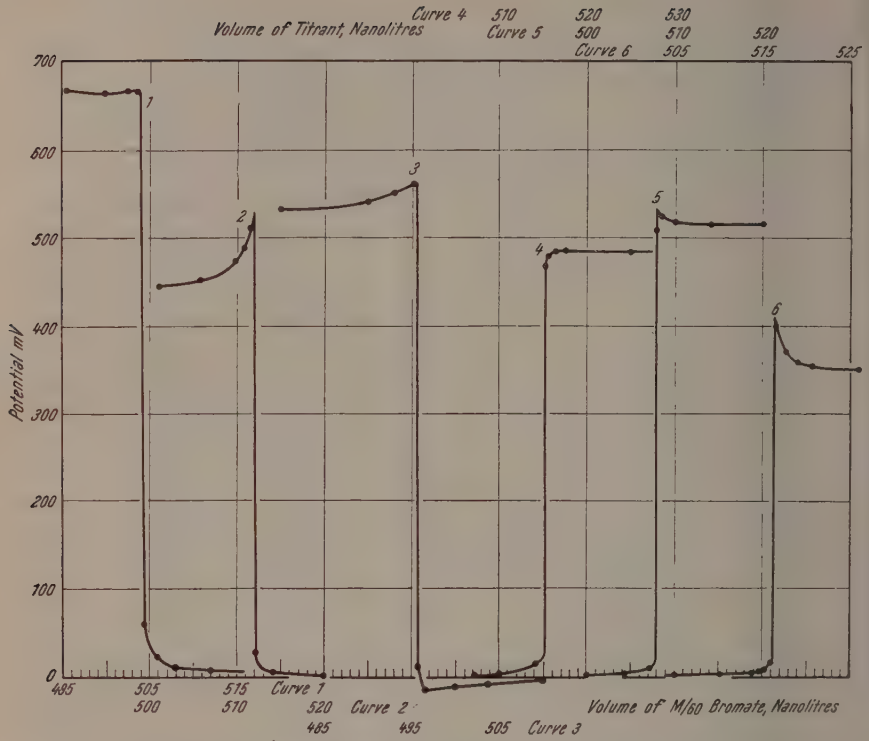


Fig. 4. Reactions in which the cathode performs the major function.

Curve 1. Titration of As(III) with BrO_3^-
,, 2. ,, ,, SbO^+ ,, BrO_3^-
,, 3. ,, ,, N_2H_4 ,, BrO_3^-
Curve 4. ,, ,, I_2 ,, AsO_3^-
,, 5. ,, ,, I_2 ,, SbO^+
,, 6. ,, ,, I_2 ,, $S_2O_3^{2-}$

Compare Table II

Table III

Titration	Solution		Millimicroequivalents Calculated	Millimicroequivalents Found	Error %
Fe^{2+} with $Cr_2O_7^{2-}$	0.1 M Fe^{2+}, 1.0 M H^+	(1)	40.08 41.72	40.10 41.73	+ 0.05 + 0.02
VO_3 with Fe^{2+}	0.1 M VO_3^-, 1.0 M H^+	(2)	29.63 52.10	29.65 52.12	+ 0.1 + 0.04
Fe^{2+} with VO_3^-	0.1 M Fe^{2+}, 1.0 M H^+, 0.75 M H_3PO_4	(3)	39.90 83.34	39.89 83.32	− 0.03 − 0.03

A nitrogen atmosphere was used in all cases.
(1) (2) (3), The endpoint curves of these titrations are shown in Fig. 5

titration. In the latter cases, the curve is S-shaped like an ordinary potentiometric curve, and the endpoint is the inflection of the curve, not the maximum. Specimen results are given in Table III, and typical endpoint curves are shown in Fig. 5.

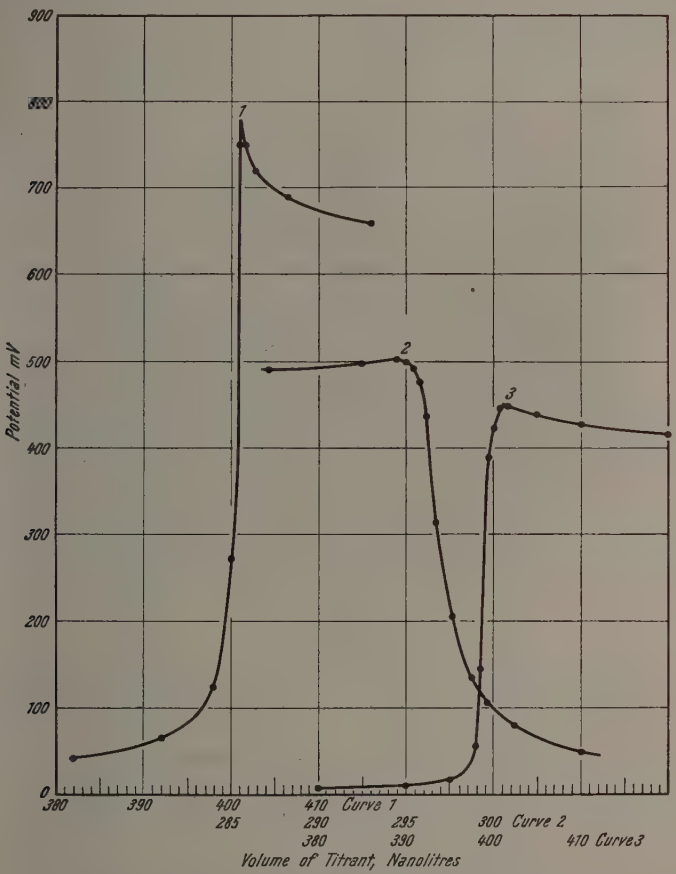


Fig. 5. Reactions in which the cathode performs the major function
Curve 1. Titration of Fe^{2+} with $Cr_2O_7^{2-}$
,, 2. ,, ,, VO_3^- ,, Fe^{2+}
,, 3. ,, ,, Fe^{2+} ,, VO_3^- in presence of H_3PO_4
Compare Table III

Conclusion

In oxidation — reduction reactions, the differential electrolytic potentiometric method gives results of surprisingly good accuracy when

applied both to very small volumes of liquid, and to very small quantities of material. For titrations of the order of 1 microlitre, the accuracy is equal to that on the macro scale, and amounts of material as small as 6×10^{-10} equivalent may be titrated to an accuracy of 1%. The lower limit to the amount of material which may be handled is set by the difficulty of measuring small volumes of liquid, that is by the burettes used, and not by the method itself.

Thanks are due to Imperial Chemical Industries Limited, and to the Baker Platinum Division of Engelhard Industries Limited for the loan of instruments and apparatus used in this work.

Summary

When a very small current is passed between two electrodes immersed in a titration solution, the potential set up between them shows a sharp and pronounced break at the endpoint of the reaction. Since these electrodes may be made extremely small, and may be incorporated in a platform which supports the titration liquid, the method may very conveniently be applied to the ultra-micro scale. With the oxidant in the burette, three types of redox reaction are distinguished, in which (a) both oxidant and reductant are reversibly electrolysed, when the endpoint is a sharp peak, (b) the oxidant only is reversibly electrolysed, when the potential drops suddenly to zero from a high value, and (c) the reductant only is reversibly electrolysed, when the potential suddenly rises from zero to a high value. Results are presented which show that the accuracy in titrations of the order of 0.5 μl is equal to that on the macro scale, while quantities as small as 0.0006 microequivalent can be titrated to an accuracy of 1%.

Zusammenfassung

Fließt ein sehr schwacher Strom zwischen zwei in eine Titrationslösung eintauchenden Elektroden, so zeigt das Potential beim Endpunkt der Reaktion einen scharfen und deutlichen Knick. Werden diese Elektroden sehr klein gehalten und in eine Fläche eingebaut, auf der sich die Titrationslösung befindet, so läßt sich die Methode auch sehr gut im Ultramikromaßstab anwenden. Mit einem Oxydationsmittel als Maßlösung sind drei verschiedene Arten von Redoxreaktionen ausführbar: a) Oxydations- und Reduktionsmittel werden reversibel elektrolysiert, wenn der Endpunkt eine scharfe Spitze zeigt; b) nur das Oxydationsmittel wird reversibel elektrolysiert, wenn das Potential rasch von einem hohen Wert auf Null abfällt; c) nur das Reduktionsmittel wird reversibel elektrolysiert, wenn das Potential rasch von Null bis zu einem hohen Wert ansteigt. — Die mitgeteilten Resultate zeigen, daß die Genauigkeit der Titration in der Größenordnung von 0,5 μl jener im Makromaßstab gleichkommt, zumal so kleine Mengen wie 0,0006 Mikroval mit einer Genauigkeit von 1% titriert werden können.

Résumé

Lorsqu'on fait passer un très faible courant entre deux électrodes plongeant dans une solution à titrer, le potentiel qui s'établit entre elles subit

une variation aigue et importante au point final de la réaction. Comme les électrodes peuvent être de très faibles dimensions et être incorporées à une plaque servant de support au liquide à titrer, il est possible d'appliquer commodément cette méthode à l'échelle ultramicroanalytique. Lorsqu'on place le réactif oxydant dans la burette, on peut distinguer trois types de réaction d'oxydoréduction:

a) Lorsque le point final correspond à un maximum aigu, les réactifs oxydant et réducteur subissent tous deux une électrolyse réversible.

b) Lorsque le potentiel tombe brusquement d'une valeur élevée à zéro, le réactif oxydant subit seul une électrolyse réversible.

c) Lorsque le potentiel croît brusquement de zéro à une valeur élevée, le réactif réducteur subit seul une électrolyse réversible.

Les résultats communiqués montrent que l'exactitude des titrages est la même qu'à l'échelle macroanalytique, même si les volumes mis en oeuvre sont de l'ordre de grandeur de 0,5 microlitre, et que les quantités dosables peuvent s'abaisser à 0,0006 microéquivalent avec une exactitude de 1%.

References

[1] *E. Bishop*, Meeting of the Society for Analytical Chemistry on "End-point detection by physical methods". London, April 6th 1955.

[2] *P. Dutoit* and *G. v. Weisse*, J. chim. phys. **9**, 578 (1911).

[3] *C. N. Reilley*, *W. D. Cooke* and *N. H. Furman*, Analyt. Chemistry **23**, 1223 (1951).

[4] *G. Duyckaerts*, Analyt. Chim. Acta **8**, 57 (1953).

[5] *C. W. Foulk* and *A. T. Bawden*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2045 (1926).

[6] *F. Fenwick*, Thesis, Ann Arbor, Mich. 1922.

[7] *K. Sandved* and *J. Backer*, Tids. Kemi Bergv. **5**, 224 (1925).

[8] *K. Schwarz*, Mikrochemie **13**, 6 (1933).

[9] *V. B. Wigglesworth*, Biochem. J. **21**, 791 (1927).

[10] *A. A. Benedetti-Pichler*, Introduction to the Micro-technique of Inorganic Analysis, New York: Wiley. 1942. p. 149.

Aus der I. Medizinischen Universitätsklinik in Wien

Die Preglsche Präzisionswägepipette und ihre Verwendung in der Medizin

Von

H. Scheid

Mit 6 Abbildungen

(Eingelangt am 8. März 1955)

Die *Pregl*sche Präzisionswägepipette (PWP) dient zur einfachen und exakten Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten[1]. Es braucht nicht betont zu werden, daß bei ihrer Verwendung die in der Mikrochemie üblichen Vorsichtsmaßnahmen eingehalten wurden, u. a. zur Einhaltung der Gewichtskonstanz der Gebrauch von Zwirnhandschuhen, Aufbewahrung über Phosphorpentoxyd. In erster Linie soll von denjenigen Veränderungen berichtet werden, die sich bei der Methode durch den Gebrauch von biologischen Flüssigkeiten wie Serum, Plasma und Vollblut ergeben haben.

Abb. 1. Präzisionswägepipette nach *Pregl*

Wegen des starken Haftvermögens dieser Flüssigkeiten mußte der eingetauchte Spitzenbereich der Pipette nach dem Aufsaugen zweimal mit Zellstoff abgewischt werden. Dabei konnte im Gegensatz zu *Ballczo*[2] keine Volumsveränderung durch Reibung beobachtet werden.

Erwähnt sei, daß bei dem von uns verwendeten Untersuchungsgut der Flüssigkeitsspiegel in dem zur Volumenmessung bestimmten Kapillarbereich keinen merklichen Meniskus zeigt. Bei vertikal gehaltener Pipette und geeigneter Lupe kann das Volumen auf 0,0001 ml abgelesen werden.

Einen großen Vorteil bietet dieses Mikrogerät gegenüber anderen zur Messung des spezifischen Gewichtes geeigneten Instrumenten durch seine Eichung auf Einguß. Dies spielt bei den von uns verwendeten biologischen Flüssigkeiten eine große Rolle. Füllt

man Blut in ein Pyknometer, so haftet es bereits an den oberhalb der Marke befindlichen Glasteilen so fest, daß eine genaue Dichtebestimmung in Frage gestellt ist, ganz abgesehen davon, daß durch den Blutfilm am Glas eine Bestimmung der Flüssigkeitshöhe erschwert wird. Das Serum und noch im verstärkten Maße das Vollblut haben die unangenehme Eigenschaft, bei relativ geringem Schütteln Luftblasen zu bilden, die innerhalb eines kleinen Gefäßes nicht zum Verschwinden gebracht werden können. Aus diesem Grunde eignen sich Pyknometer mit geschliffenem Stopfen und Steigrohr nicht gut zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Trotz des kleinen Fassungsraumes der Pipette ist die Genauigkeit zufriedenstellend. So ist es möglich, an einem Patienten Serienbestimmungen durchzuführen, ohne daß der Blutverlust hämodynamisch in Erscheinung tritt.

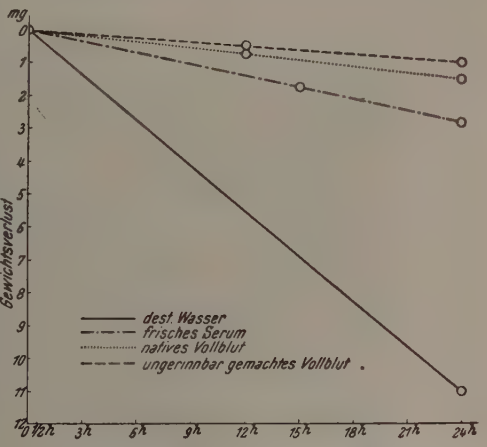


Abb. 2. Gewichtsverlust der mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllten Wägepipetten während 24 Stunden

Meist kann aus Gründen der Versuchsanordnung nicht unmittelbar nach dem Pipettieren bzw. nach der Volumenmessung gewogen werden. Daher wird die gefüllte Pipette im Exsikkator aufbewahrt. Es versteht sich nun, daß bei einem beiderseits offenen Gefäß Verdunstung zumal in Gegenwart von Phosphorpentoxyd leicht auftreten kann. Diesbezügliche Untersuchungen[6] konnten zeigen, daß der Verdunstungsfehler bei Verwendung biologischer Flüssigkeiten um ein Vielfaches kleiner ist als bei Aqua dest. und daher nicht ins Gewicht fällt (Abb. 2).

Die PWP sind für die Normaltemperatur von 20° C geeicht, an die wir uns außer bei Untersuchungen des nativen Vollblutes halten. Nach 2 bis längstens 5 Minuten pflegt Blut einer gesunden Versuchsperson in einer Eprouvette von etwa 7 mm Durchmesser so weitgehend zu gerinnen, daß es beim Umschwenken nicht mehr abfließt. Auf Grund dieser Tatsache ist eine Temperaturmessung des frisch gewonnenen Blutes unmöglich. Es blieb daher nur der Ausweg offen, bei diesen Messungen einen Zeitfaktor einzuhalten. Bei Verwendung gleichkalibrierter Kanülen, die in die Ellenbogenvene eingeführt wurden, kam es in fast gleichen Zeitabständen

zu fast gleichgroßen Tropfenbildungen in ein bereitgestelltes Uhrgläschen. Daraus wurde jeweils nach Einfall des fünften Tropfens das Blut innerhalb von 5 bis 7 Sekunden (Stoppuhr) in die Pipette aufgesaugt. Es darf unter diesen Umständen angenommen werden, daß dann der Temperaturabfall immer der gleiche ist, wenn auch auf Konstanz der Zimmertemperatur geachtet wurde.

Die Dichtewerte werden bis zur 4. Dezimale angegeben. Unter Benützung einer halbautomatischen, luftgedämpften analytischen Waage konnte unter Einhaltung dieser Methode bei ruhig liegenden Versuchspersonen, denen innerhalb von 30 Minuten mehrmals Venenblut entnommen wurde, die aus Tabelle 1 zu entnehmende Meßgenauigkeit erzielt werden. Die Bestimmung der Blutzelldichte läßt sich auf Grund der Relation Blutwasser zu Blutkörperchen, dem Hämatokrit, nach folgender Formel durchführen.

$$\text{D Blutzelle} = \frac{\text{D Vollblut} \cdot 100 - \text{D Serum} \cdot (100 - \text{Hämatokrit})}{\text{Hämatokrit}}$$

Tabelle 1

	Fehlerbreite	Mittelwerte	
		Männer	Frauen
D Serum	± 0,0001 E	1,0232	1,0233
D Vollblut	± 0,0004 E	1,0527	1,0495
D Blutzelle ...	± 0,0006 E		

Der dabei verwendete Hämatokritwert wird durch starkes Zentrifugieren von 10 cm hohen, mit ungerinnbar gemachtem Blut beschickten Röhrchen gewonnen. Durch vier Einzelbestimmungen bei jedem Wert konnte eine Meßgenauigkeit von ± 1,0% erreicht werden.

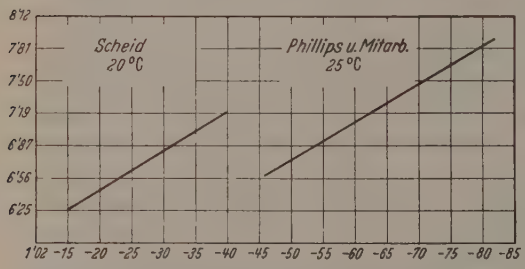


Abb. 3. Gegenüberstellung der Regressionsgeraden beider Bestimmungsmethoden hinsichtlich der Serumdichte (waagrecht) und der Eiweißkonzentration (senkrecht) in ihren Normalbereichen. Bei Umrechnung auf gleiche Untersuchungstemperatur vergrößert sich der durchschnittliche Abstand von 0,0026 auf 0,0041 Einheiten bei den Dichtewerten

Nachdem eine Beschreibung der Arbeitsmethode mit der PWP gegeben wurde, soll über die Brauchbarkeit und den Wert des Instrumentes in der Medizin berichtet werden.

1. *Pregl*[1] konnte 1925 durch Dichtebestimmung des mittels Ureterenkatheters gewonnenen Harnes über die Funktionszustände der Niere beim

Menschen Aussagen machen. Diese Mikromethode hat deshalb nicht größeren Anklang gefunden, weil einerseits die Chromocystoskopie wesentlich einfacher durchzuführen ist und in erster Annäherung befriedigende Resultate bringt. Andererseits ergeben die verschieden gearteten Clearance-Bestimmungen genaueren Einblick in eine pathologisch veränderte Nierenfunktion. Es sind das Untersuchungen, bei denen diejenige Substanzmenge eines im Blute in konstanter Höhe gehaltenen Stoffes bestimmt wird, die von der Niere in der Zeit und Volumeinheit aus dem Blute eliminiert wird.

2. Ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkenntnis vieler krankhafter Zustände stellt die Ermittlung der Eiweißkonzentration im menschlichen Serum dar. Neben einer größeren Zahl von Bestimmungsmethoden wurde von *van Slyke* und Mitarbeitern eine lineare Abhängigkeit der Eiweißkonzentration von der Dichte des Serums gefunden. Diese wesentliche Entdeckung hat in der Literatur einen weiten Raum eingenommen, zumal bei der angegebenen Dichtebestimmung nur wenige Tropfen Untersuchungsmaterial nötig waren. Dabei wurde die Serumdichte nach der sog. „Schwebemethode" bestimmt. Das Serum wurde so lange in eine Verdünnungsreihe von Kupfersulfat eingetropft, bis der Tropfen in der Lösung mit der gleichen Dichte eine kurze Zeit in Schwebe blieb. Die Grundidee dieser Methode stammt von *Hammerschlag*[3] und hat immer wieder in der Literatur heftige und berechtigte Angriffe ausgelöst. Wir stellten uns zur Aufgabe, mittels der PWP die Serumdichte und durch die bekannte Mikro-Kjeldahl-Methode den Gesamtstickstoff des Serums zu bestimmen. Bekanntlich kann man unter Abzug des sog. Reststickstoffes, das ist die

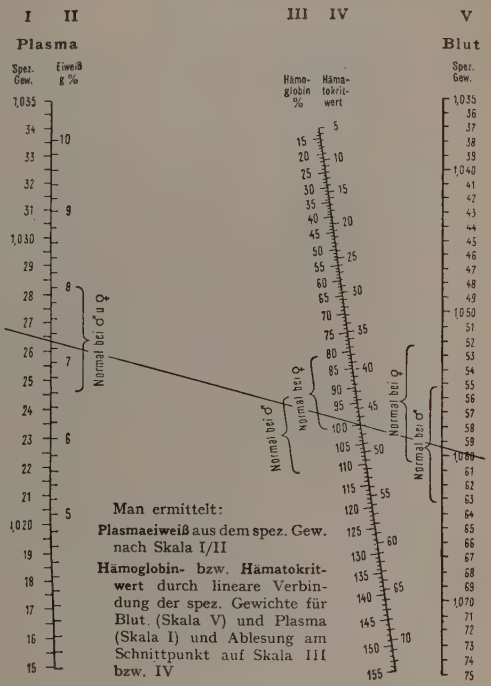


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Eiweißgehalt des Plasmas, Hämatokrit und spezifischem Gewicht des Vollblutes nach *Phillips*[4] und Mitarbeitern

nach Enteiweißung übriggebliebene Stickstoffmenge, die Eiweißkonzentration mit einem Koeffizienten errechnen.

Abb. 3 zeigt den großen Unterschied zwischen unseren Ergebnissen[7] und den nach der Methode von *Phillips*[4] und Mitarbeitern gewonnenen. Bei Umrechnung auf gleiche Untersuchungstemperatur vergrößert sich die durchschnittliche Differenz von 0,0026 auf 0,0041 Einheiten bei den Dichteangaben.

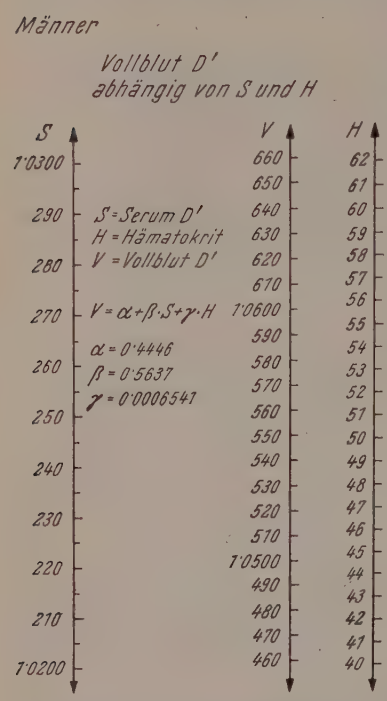


Abb. 5. Nomogramm, das die Vollblutdichte in Abhängigkeit von der Serumdichte und dem Hämatokrit bei Männern zeigt

3. Abb. 4 stellt die von *Phillips*[4] und Mitarbeitern empirisch gefundene Abhängigkeit zwischen den Dichten des Serums, des Vollblutes und dem Hämatokrit in einem Nomogramm dar[8]. Wir konnten an Hand von 400 Einzeluntersuchungen mit unserer Methode ein statistisch errechnetes Nomogramm (Abb. 5) dieser Größen einbringen. Es unterscheidet sich wesentlich von dem ersteren durch seinen linearen Aufbau, die Angabe seiner Fehlerbreite und die statistischen Daten. Der korrelative Zusammenhang dieser biologischen Größen deutet auf das Bestreben des Organismus hin, dem Blute eine möglichst konstante Viskosität zu gewähren, ein Mechanismus, der der Aufrechterhaltung der Isotonie an Wichtigkeit gleichkommt.

4. Zur Beurteilung hämodynamischer Fragestellungen ist die Größe der zirkulierenden Blutmenge und deren Veränderungen von großer Bedeutung. Es stehen uns dafür verschiedene Farbstoffmethoden zur Verfügung. Aus Gründen der schwer übersehbaren Adsorptionsphänomene an den Blut- und Gefäßuferzellen, pH-Verschiebungen des Serums und anderen kolloidchemischen Vorgängen sind diese Methoden so unverläßlich, daß selbst grobe Eingriffe in die Hämodynamik, wie die Panthocain-Lumbalanästhesie, zu keinen signifikanten Veränderungen führten. Mit Hilfe der PWP ist es uns möglich geworden, einen tieferen Einblick in Gewebswasserverschiebungen im Organismus und in ihren zeitlichen Ablauf zu gewinnen (Abb. 6). Es besteht ein Druckgefälle im Kapillargebiet,

resultierend aus dem Blutdruck und dem entgegengerichteten kolloidosmotischen Druck, der die normale Gewebsdurchflutung gewährleistet. Wird z. B. durch artefizielle Blutdruckerniedrigung dieses Gefälle geändert, so kommt es zu einem meßbar vermehrten Gewebswassereinstrom in die venöse Blutbahn[9]. Dabei ändert sich die Größe der Blutzellen nicht. Aus noch nicht veröffentlichten Arbeiten geht hervor, daß bei anderen pharmakologischen Eingriffen meßbare Flüssigkeitsverschiebungen nicht nur im System Gewebe-Blutwasser aufgezeigt werden konnten, sondern daneben auch solche zwischen Blutwasser und Blutzellen.

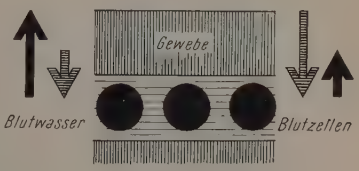


Abb. 6. Modelldarstellung der Gewebswasserdurchflutung. Schwarzausgezogene Pfeile = Richtung und Größe des Blutdruckes im (li, arteriellen, re, venösen) Kapillarschenkel. Schraffierte Pfeile = kolloidosmotischer Druck. Kapillare, Blutwasser, Blutzellen, Gewebe

Erst der Anwendung dieser Mikromethode in vivo et vitro verdanken wir die Klärung vieler biologischer Fragestellungen.

Zusammenfassung

Gegenüber der Benutzung von wäßrigen Lösungen ergeben sich bei der Verwendung von biologischen Flüssigkeiten wie Serum, Plasma und Vollblut bei dem Gebrauch der *Preglschen* Präzisionswägepipette gewisse methodische Schwierigkeiten. Es sind dies die Blutgerinnung, die Temperaturangabe bei Messung des nativen Vollblutes, das starke Haftvermögen an der Glaswand und die leicht eintretende Luftbläschenbildung. Trotzdem wird eine Genauigkeit erreicht, die für die Serumdichte $\pm$ 0,0001, für die Vollblutdichte $\pm$ 0,0004 und für die Blutzelldichte $\pm$ 0,0006 beträgt. Aus einem großen Untersuchungsmaterial konnten folgende Mittelwerte bestimmt werden: Serumdichte (Männer) 1,0232, (Frauen) 1,0233; Vollblutdichte (Männer) 1,0527, (Frauen) 1,0495. Eine Nachuntersuchung der Abhängigkeit der Eiweißkonzentration von der Serumdichte ergab, daß die Werte von *van Slyke*[5] mit einem durchgehenden methodischen Fehler behaftet sind. Das empirisch aufgestellte Nomogramm von *Phillips* und Mitarbeitern, das einen Zusammenhang zwischen den Größen der Serum- und Vollblutdichte sowie des Hämatokrits bringt, wurde auf Grund unsres gewonnenen Untersuchungsmaterials statistisch berechnet. Es unterscheidet sich wesentlich durch die lineare Korrelation, die Angaben der statistischen Daten und die Fehlerbreite. Ferner konnte gezeigt werden, daß durch die Messung der Dichte des Serums, des Vollblutes und der Blutzellen sowie durch die Bestimmung der Blutzellen-Blutwasser-Relation, dem Hämatokrit, tiefe Einblicke in die Hämodynamik des Kapillargebietes ermöglicht werden konnten. So war es möglich, Gewebswasserverschiebungen sowohl im System Gewebe-Blutwasser, als auch solche

zwischen Blutwasser und Blutzellen unter bestimmten Bedingungen aufzuzeigen.

Summary

Certain methodologic errors are encountered in the use of *Pregl* precision weighing pipettes when biological liquids such as serum, plasma, and whole blood are used in place of aqueous solutions. These include coagulation of the blood, the temperature statement when measuring native whole blood, the decided adhesion to the glass wall, and the ready formation of air bubbles. Nevertheless, an accuracy is attained which amounts to ± 0.0001 for the density of serum, ± 0.0001 for whole blood, and ± 0.0006 for the density of blood cells. The following average values could be determined from a great mass of test material: Serum density (men) 1.0232, (women) 1.0233; density of whole blood (men) 1.0527, (women) 1.0495. A subsequent study of the relation of the albumen concentration to the serum density showed that the *van Slyke* values are vitiated by a pervading error. The empirical nomogram set up by *Phillips* and his associates, which provides a relation between the magnitudes of the serum- and whole blood density as well as of the sedimentation rate, was calculated statistically on the basis of the data obtained by the author. It differs essentially in the linear correlation, the statements of the statistical data, and the breadth of the error. Also it was shown that deep insight into the haemodynamics of the capillary region was made possible through the measurement of the density of the serum, the whole blood, and the blood cells as well as through the determination of the blood cell – blood serum relation and the sedimentation rate. In this way, it was possible to demonstrate shifts of tissue water both in the tissue – blood serum system and also those occurring between blood serum and blood cells under certain circumstances.

Résumé

L'emploi de la pipette gravimétrique de précision de *Pregl* se heurte à des difficultés systématiques qui n'apparaissent pas pour des solutions aqueuses, lorsqu'il s'agit de liquides biologiques tels que le sérum, le plasma ou le sang total. Elles résultent de la coagulation du sang, de la température réelle du sang fraîchement prélevé, de la forte adhérence aux parois de verre et de la formation facile de vésicules d'air.

Il est cependant possible d'atteindre une précision de $\pm$ 0,0001 pour la densité du sérum, de $\pm$ 0,0004 pour la densité du sang total et de $\pm$ 0,0006 pour la densité des cellules sanguines. De nombreuses données expérimentales ont permis de déterminer les valeurs moyennes suivantes: densité du sérum: 1,0232 pour les hommes, 1,0233 pour les femmes, densité du sang complet: 1,0527 pour les hommes, 1,0495 pour les femmes.

Une recherche ultérieure sur la variation de la concentration en albumine en fonction de la densité du sérum à montré que, d'une façon générale, les valeurs de *van Slyke* sont entachées d'erreurs.

Les données expérimentales que nous avons rassemblées nous ont permis de calculer statistiquement le nomogramme que *Phillips* et ses collaborateurs avaient établi empiriquement et qui montrait une corrélation entre les valeurs des densités du sérum et du sang complet d'une part, et du rapport de sédimentation d'autre part. Par la corrélation linéaire, on peut essentiellement différencier les résultats des données statistiques et les limites des erreurs.

On a pu en outre démontrer qu'il était possible d'approfondir l'hémo-

dynamique du système capillaire par mesure des densités du sérum, du sang total et des cellules sanguines ainsi que par détermination du rapport de sédimentation (cellules sanguines/eau sanguine) (Hämatokrit). Il a été ainsi possible de montrer des variations de l'eau tissulaire dans des conditions déterminées tant dans le système tissus-eau sanguine que dans le système eau sanguine-cellules sanguines.

Diskussion

H. *Th. Schönfeld* (Wien): Im Anschluß an Ihre Bemerkung über die Mängel der Farbstoffmethoden zur Bestimmung des Blutvolumens möchte ich darauf aufmerksam machen, daß mit Hilfe radioaktiver Indikatoren heute schon sehr gute Methoden zur Verfügung stehen, die diese Mängel eigentlich ausschalten, und daß die radioaktiven Methoden durch die Vielfalt der Variationsmöglichkeit die Voraussetzung für die Lösung einer ganzen Reihe von Problemen geben. Man kann auf diesem Weg auch die verschiedenen sogenannten „Räume" (Spaces), den Natriumraum und den Kaliumraum bestimmen. Man kann auch, wenn man die Organe entsprechend abschnürt, Bestimmungen des Blutvolumens an einzelnen Körperteilen durchführen. Durch Markierung der roten Blutkörperchen ist auch eine Mengenbestimmung der Erythrozyten durchführbar.

H. *H. Scheid:* Sie haben vollkommen recht, daß sich mit radioaktiven Methoden Aussagen über einen momentanen Zustand machen lassen. In der Physiologie interessiert aber oft viel mehr: wir wollen auch über die Kinetik eines Vorganges informiert sein. Wenn jemand sozusagen mit radioaktiven Isotopen verseucht ist, so kann man das oft nicht mehr brauchen. Ich habe in meinem Vortrag betont, daß man mit der Präzisionswägepipette kleine Mengen der Untersuchungsflüssigkeit auch über längere Zeiträume aufbewahren kann, wie wir das auch getan haben. Bei der Farbstoffmethode ist dies unmöglich; denn jeder, der sich damit beschäftigt hat, weiß, daß man so wohl eine Bestimmung durchführen kann, dann aber eine Zeitlang warten muß, bis eine zweite Bestimmung im selben Versuch ausgeführt werden kann.

Fr. *M. Fišer-Herman* (Zagreb): Mit welchem Faktor berechnen Sie aus dem spezifischen Gewicht den Eiweißgehalt des Serums?

H. *H. Scheid:* Wir haben mit Hilfe statistischer Methoden eine Ausgleichsgerade aus zwei Variablen gezogen, indem wir auf der x-Achse die Werte des spezifischen Gewichtes, auf der y-Achse die auf Eiweiß umgerechneten Stickstoffwerte aufgetragen haben.

Literatur

[1] *F. Pregl*, Wien. klin. Wschr. **38**, 663 (1925).
[2] *H. Ballczo*, Z. analyt. Chem. **134**, 321 (1951).
[3] *A. Hammerschlag*, Wien. klin. Wschr. **3**, 204 (1890).
[4] *R. A. Phillips, D. D. van Slyke, P. B. Hamilton, V. P. Dole, K. Emerson* und *R. M. Archibald*, J. Biol. Chem. **183**, 305 (1950).
[5] *D. D. van Slyke, A. Hiller, R. A. Phillips, P. B. Hamilton, V. P. Dole, R. M. Archibald* und *H. A. Eder*, J. Biol. Chem. **183**, 331 (1950).
[6] *H. Scheid*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 308.
[7] *H. Scheid*, Z. ges. exper. Med. **124**, 201 (1954).
[8] *H. Scheid*, Z. ges. exper. Med. **125**, 49 (1955).
[9] *H. Scheid*, Arch. exper. Path. Pharmakol. **225**, 491 (1955); Arch. int. pharmacodyn. thér. **100**, 450 (1955); Z. Kreislaufforsch. im Druck. Arch. int. pharmacodyn. thér., im Druck.

Optische Werke C. Reichert A. G., Wien

Ein Beitrag zur Fernsehmikroskopie

Von

F. Gabler

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 30. April 1955)

Die Kombination einer Fernseheinrichtung mit einem Mikroskop wurde in neuerer Zeit mehrfach erwogen und auch realisiert[1]: das von einem normalen Mikroskop gelieferte Bild wird von einer Fernsehkamera aufgenommen und auf dem Schirm eines Fernsehempfängers wiedergegeben. Die Vorteile und die Möglichkeiten, die man durch das Beschreiten des Umweges über die Fernseheinrichtung gewinnt, statt das Bild direkt zu beobachten, sind leicht zu überblicken:

Zunächst kann die Mikrofernseheinrichtung (MFE) als lichtstarkes Projektionsmikroskop dienen. Bekanntlich ist die Mikroprojektion, insbesondere bei stärkeren Vergrößerungen, eine heikle Angelegenheit. Man kämpft ständig mit Lichtmangel und es gibt in der Praxis keine Lichtquelle, deren Leuchtdichte hinreichen würde, um das Auflösungsvermögen eines starken Ölimmersionsobjektives auszunützen, wenn vor einem größeren Personenkreis projiziert werden soll. Bei Durchlichtprojektion bleibt z. B. die Darstellung der Feinstruktur gewisser Kieselalgen stets nur wenigen Beobachtern in der Nähe des Projektionsschirmes sichtbar. Und ähnlich, wenn nicht noch schlimmer, ist es um die Auflichtprojektion bestellt! Die Überlegenheit der MFE liegt darin, daß, weitgehend unabhängig von der Beleuchtungsintensität, die Helligkeit am Bildschirm durch die Leistungsfähigkeit des elektronischen Verstärkeraggregates gegeben und daher willkürlich einstellbar ist. So ist es gar nicht notwendig, das oft sehr empfindliche mikroskopische Präparat (z. B. Gewebe- oder Bakterienkulturen) durch allzu intensive Beleuchtung, die immer mit starker Wärme- oder UV-Bestrahlung verbunden ist, zu gefährden. Für die erforderliche Bildschirmhelligkeit sorgt die elektrische Verstärkereinrichtung.

Über die Projektionsmöglichkeit an sich geht aber der Vorteil der nahezu beliebigen Entfernung zwischen Mikroskop und Bildschirm des Fernsehempfängers weit hinaus. Das Mikroskop samt Fernsehkamera kann etwa im Laboratorium stehen, das Wiedergabegerät im Hörsaal. Ja das Mikroskop kann fernbedient und aus Sicherheitsgründen ganz isoliert, blei- und betongepanzert, aufgestellt sein — eine Arbeitsmethode, die im Zeitalter der rapid ansteigenden Verwendung radioaktiver Stoffe bald selbstverständlich werden wird.

Und noch eines: von der mikroskopischen Wiedergabe verlangt man gute Auflösung von Objekteinzelheiten und gleichzeitig möglichst starke Bildkontraste. Das Auflösungsvermögen ist bekanntlich eine Frage der Optik. Hier sind die Möglichkeiten vorgegeben und ausgeschöpft. Um die Steigerung der Kontraste hingegen kämpft der Mikroskopiker hartnäckig: Färben und Ätzen sind die Hilfsmittel, und wo diese versagen, hilft vielleicht die Dunkelfeldbeleuchtung oder das Phasenkontrastverfahren. Trotz allem aber lassen sich die Bildkontraste über gewisse Grenzen nicht steigern. Hier liegt eine große Möglichkeit für die MFE, weil an sich schwache Bildkontraste, wenn sie nur überhaupt vorhanden sind, elektronisch verstärkt werden können.

Die eben geschilderten Vorteile der MFE würden allein schon ausreichen, um ihre Verwendung für die verschiedensten Zwecke von Demonstration, Unterricht, Routinearbeiten und Forschung sicherzustellen,

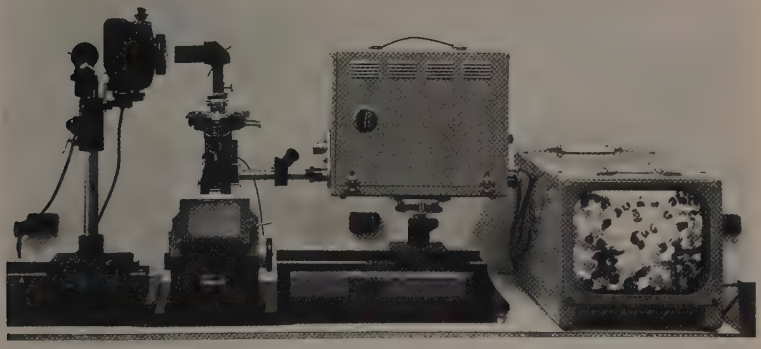


Abb. 1. Mikrofernseheinrichtung in Durchlichtausstattung
(Reichert-Universal-Kamera-Mikroskop Me F mit Zweilampenaggregat Mercurius und Pye-Fernseheinrichtung)

sei es, daß manche Arbeiten ohne sie einfach nicht durchführbar sind, sei es, daß auch nur einigermaßen Aussicht auf Rentabilität besteht. Die Bemühungen, weitere Vorteile, wie z. B. die Verwendbarkeit der

MFE zur Ultraviolett- oder Infrarotmikroskopie auszunützen, sind im Gange.

Unseres Wissens wurden bisher Fernseheinrichtungen in Kombination mit dem Mikroskop nur für biologische Zwecke verwendet, weshalb das aufrechte Mikroskop bevorzugt war. Ich glaube indessen, daß rein apparativ ein großer Fortschritt erzielt werden kann, wenn man mit einem gestürzten Mikroskop arbeitet. Denn in diesem Falle läßt sich die relativ schwere Fernsehkamera (Gewicht bis zu 10 kg) viel bequemer mit dem Mikroskop verbinden. Besonders vorteilhaft ist es dann, das Mikroskop gemeinsam mit der Fernsehkamera auf einer optischen Bank aufzustellen, wie dies Abb. 1 zeigt. Das Mikroskop steht auf einer Grundplatte, auf der rechts und links kurze optische Bänke aufgesetzt sind; die linke trägt eine Hochleistungs-Beleuchtungseinrichtung, die einen raschen Wechsel von Quecksilberdampf-Höchstdrucklampe und Niedervoltglühlampe erlaubt. Auf der rechten Bank steht, auf Spezialreiter montiert, die Fernsehkamera. Sie ist mit einem Kabel, das unter Umständen mehrere 100 m lang sein darf, mit dem Empfänger verbunden (in Abb. 1 unmittelbar rechts neben der Kamera aufgebaut). Die optische Einrichtung ist schematisch in Abb. 2 skizziert: Das von der Lampe aus der Richtung 1 kommende Licht beleuchtet das auf dem Mikroskoptisch liegende Präparat 4 über den justierbaren Umlenkspiegel 2 und den Kondensor 3. Zur Abbildung dient das Mikroskopobjektiv 5; normalerweise beobachtet man das Bild durch das Okular 7, über das Umlenkprisma 6. Rückt man dieses aus dem Strahlengang, so erfolgt die Abbildung, anstatt über 6 und 7, über ein anderes Prisma 8 und ein Okular 9. Bekanntlich beobachtet man am Mikroskop mit auf unendlich akkommodiertem Auge, das heißt, alle einen Objektpunkt abbildenden Strahlen verlassen

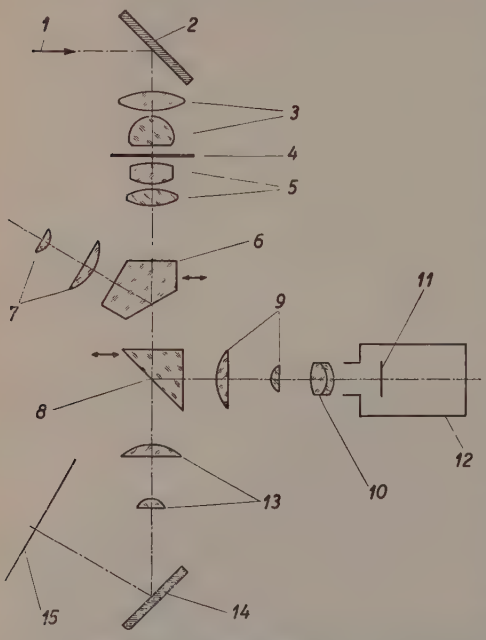


Abb. 2. Schema des optischen Teiles der Mikrofernseheinrichtung (Durchlicht)

das Okular als Parallelbündel. Um ein reelles Bild des Präparates 4 auf der lichtempfindlichen Schicht 11 der Bildwandlerröhre des Fernsehempfängers 12 zu erhalten, genügt es daher, ein Objektiv 10 zwischen dem Okular 9 und der Schicht 11 so aufzustellen, daß 11 in der hinteren Brennfläche von 10 liegt. (Zieht man auch das Umlenkprisma 8 aus dem Strahlengang, so wird über das Okular 13 und den Umlenkspiegel 14 ein Bild in der Ebene 15 entworfen. Dort ist wahlweise eine Photoplatte oder eine Mattscheibe angeordnet. Die Mattscheibenbeobachtung ist wegen ihrer Übersichtlichkeit sehr häufig der durch das Okular vorzuziehen.)

Das Kernstück der Fernsehkamera ist eine Bildwandlerröhre von sehr kleinen Dimensionen (Länge: etwa 15 cm, Durchmesser: 2½ cm). Sie wird heute in den verschiedensten Typen ausgeführt, die voneinander sowohl hinsichtlich der Art der Lichtumwandlung als auch hinsichtlich der spektralen Empfindlichkeit abweichen. Grundsätzlich unterscheidet man den Superikonoskop-Typus mit Photokathodenschicht und den Vidikon-Typus mit lichtempfindlicher Halbleiterschicht. Es ist hier nicht der Ort, um auf die Vor- und Nachteile der verschiedenen Typen näher einzugehen. Die Versuche wurden mit im wesentlichen übereinstimmenden Ergebnissen mit einem Pye-Gerät (Pye Ltd., Cambridge, England) und einem Gerät der Deutschen Fernseh-G. m. b. H. (Darmstadt) durchgeführt*. Erstgenannte Kamera arbeitet mit Superikonoskop, letztere mit Vidikon. Das Auflösungsvermögen der Röhren beträgt maximal 625 Zeilen bei einem Durchmesser der lichtempfindlichen Schicht von etwa 16 mm. Die Justierung der ganzen Einrichtung ist überraschend einfach. Sie bleibt auch im Betrieb praktisch unverändert, weil die Einstellung der Fernsehkamera wegen des parallelen Strahlenganges zwischen Mikroskopokular und Kameraobjektiv (9 und 10 in der Abb. 2) nicht kritisch ist. Übrigens kann man auch das Kameraobjektiv 10 weglassen und das Okular 9 zur Projektion des Bildes auf die lichtempfindliche Schicht 11 direkt verwenden. Diese Anordnung ermöglicht die Variation der Vergrößerung innerhalb weiter Grenzen bloß durch Verschieben der Kamera relativ zum Okular 9. Allerdings leidet dann bei Verwendung starker Mikroskopobjektive die Bildqualität, weil sie unter Verhältnissen benützt werden, für die sie nicht korrigiert wurden. Dieses Verfahren ist deshalb nur für schwächere, nicht so empfindliche Mikroskopobjektive zu empfehlen. Der Kameraausgang ist für den gleichzeitigen Anschluß von mehreren Fernsehempfängern eingerichtet. Das Empfängergerät (Monitor), mit einem Bildschirm von

* Den beiden genannten Firmen danke ich für die leihweise Überlassung der Fernseheinrichtungen bestens; ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich der Shandon Scientific Comp., London, für die Beihilfe bei einer Reihe von Versuchen.

etwa 29 × 23 cm ausgestattet, ermöglicht dem Benützer durch Betätigung einer Reihe von Kontrollknöpfen eine weitgehende Beeinflussung und Steuerung der Bildqualität, insbesondere der Helligkeit und der Kontraste. Setzt man ein Auflösungsvermögen des menschlichen Auges von rund einer Bogenminute voraus, so ergibt sich aus der obengenannten Zeilenzahl und aus dem Bildschirmformat die Notwendigkeit, das Leuchtschirmbild nicht aus der Nähe, sondern aus einer Entfernung von einigen Metern zu betrachten. Dementsprechend darf die Gesamtvergrößerung der MFE den in der visuellen Mikroskopie üblichen Wert der 1000fachen numerischen Apertur des Objektives (die Grenze der sogenannten förderlichen Vergrößerung) erheblich überschreiten, weil ja auch der Bildabstand viel größer ist als die konventionelle Sehweite. Verstärker, Impulsgenerator, Zeilenabtasteinrichtung usw. sind bei verschiedenen Fabrikaten in unterschiedlichem Ausmaß auf Kameragehäuse und Monitor verteilt. Der Leistungsverbrauch der Fernseheinrichtung ist gering; er beträgt maximal etwa 500 Watt.

Auf der Abb. 1 erkennt man auf dem Empfängerschirm das Bild eines mikroskopischen Objektes, eines gefärbten Blutausstriches. Die Bildkontraste sind ganz hervorragend; die Zeilenstruktur des Bildschirmes war bei einer Betrachtungsdistanz von 2½ m vollkommen verschwunden. Um die gewünschten Details aus dieser Distanz noch zu sehen, war der Abbildungsmaßstab 2500 : 1 gewählt worden, wobei als Objektiv ein Reichert-Achromat 95/0,75 Verwendung fand.

Die Abb. 3 zeigt die MFE für Auflichtuntersuchungen. Auf dem Schirm ist das Bild eines perlitischen Gußeisens bei einer etwa 2000fachen

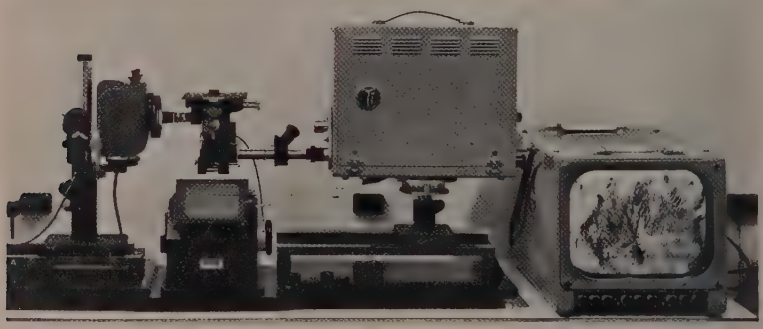


Abb. 3. Mikrofernseheinrichtung in Auflichtausstattung (Grundbestandteile wie in Abb. 1)

Vergrößerung, unter Verwendung eines Reichert-Achromatobjektives 45/0,65, zu sehen. Sogar in der photographischen Reproduktion erkennt man noch die Strukturdetails sehr gut. Man darf ruhig sagen, daß es aus

Lichtmangel ganz unmöglich ist, eine auch nur annähernd so gute Projektion ohne Fernsehaggregat zu erhalten. Und dabei ist es noch ohne weiteres möglich, die gleiche Struktur unter gleichen Bedingungen im Auflichtdunkelfeld zu untersuchen!

Die beiden eben angeführten Beispiele lassen schon die Möglichkeiten erkennen, die in der MFE liegen. Freilich sind die Arbeitsbedingungen etwas andere, als man sie von der normalen Mikroskopie her gewöhnt ist. Z. B. weiß man, daß dort das Zuziehen der Aperturblende des Kondensors im allgemeinen eine Kontraststeigerung ergibt. Das Gegenteil kann in der Fernsehmikroskopie der Fall sein. Denn die Kontraste am Bildschirm lassen sich um so kräftiger herausarbeiten, je größer die Helligkeit des Bildes auf der lichtempfindlichen Schicht der Bildwandlerröhre ist. Das Zuziehen der Aperturblende brächte zwar die von der normalen Mikroskopie her bekannte Kontraststeigerung; diese wird aber durch die Kontrastverminderung durch den Lichtverlust infolge des Blendenschließens meist mehr als wettgemacht.

Wohl die interessanteste Möglichkeit der MFE besteht darin, daß sehr schwache, visuell kaum erkennbare Bildkontraste, wenn sie nur überhaupt vorhanden sind, elektronisch verstärkt werden können. Ein überraschendes Beispiel ist dafür die Untersuchung eines typischen Phasenobjektes, z. B. eines Kristallpräparates, dessen Identifizierung oder Differenzierung auf mikroskopischem Weg erfolgen soll. Handelt es sich um ungefärbte Kristalle, so ist ein Bild, in dem sich die Bestandteile nach Form und Brechkraft kontrastreich vom Untergrund abheben, überhaupt nur mittels der Phasenkontrastmethode erzielbar. Indessen reichen die außerordentlich schwachen Bildkontraste, die man ohne Phasenkontrastverfahren erreicht, hin, um auf dem Umweg über die elektronische Verstärkung mittels Fernseheinrichtung hervorragende Bilder zu erhalten. Diese Möglichkeit ist vor allem dann von Bedeutung, wenn die Verwendung einer Phasenkontrasteinrichtung aus apparativen Gründen ausgeschlossen ist.

Natürlich wird man bei der Weiterentwicklung des Fernsehmikroskopes nicht an die Empfänger mit relativ kleinem Bildschirm gebunden sein. Die Fernsehindustrie hat bereits Großraumprojektionseinrichtungen gebaut, bei denen mit Hilfe einer lichtstarken Projektionsoptik das Schirmbild der Bildwandlerröhre auf einen normalen Projektionsschirm abgebildet wird[2]. Wenn auch die Fragen der Ökonomie noch ernstlich zu bedenken sind, so ist doch der Weg, auf dem höchste Leistung mit größter Bequemlichkeit verbunden werden soll, damit vorgezeichnet. Wenn man bedenkt, in welchem Ausmaß heute die mikroskopischen Methoden in der Metallkunde, in der Chemie, in der Pharmazie und in den Grenzgebieten Eingang gefunden haben, so ist die Ausnützung der

modernen Errungenschaften der Elektronik auf diesem Gebiet nur mehr eine Frage der Zeit.

Zusammenfassung

Der Verfasser zeigt die Möglichkeiten und den Aufbau einer der wichtigsten Neuentwicklungen der letzten Zeit auf dem Gebiet der Mikroskopie, nämlich der Mikrofernseheinrichtung, insbesondere unter Verwendung eines gestürzten Mikroskopes. Die Lösung mancher bisher unlösbarer mikroskopischer Probleme bildet zusammen mit nahezu unbeschränkter Möglichkeit der Mikroprojektion einen beachtlichen Fortschritt.

Summary

The author shows the possibilities and the development of one of the most important new advances of recent times in the field of microscopy, namely the microtelevision device, especially with use of an inverted microscope. The solution of numerous hitherto insoluble microscopic problems together with almost limitless possibilities of microprojection represent a very considerable advance.

Résumé

Une des plus importantes nouveautés récemment mise au point dans le domaine de la microscopie est le dispositif de microtélévision, surtout lorsque le microscope utilisé est inversé. L'auteur montre les possibilités de cette technique et donne des détails sur la construction de l'appareillage. La résolution de nombreux problèmes de microscopie réputés insolubles à ce jour les possibilités presque illimitées de la microprojection constituent un progrès considérable.

Diskussion

H. *R. Niederhuemer* (Wien): Wie steht es mit der Mikroskopbeleuchtung?

H. *F. Gabler:* Eine normale Mikroskopbeleuchtung ist für Durchschnittszwecke vollkommen ausreichend.

Literatur

[1] *L. E. Flory*, Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology **16**, 505 (1951). *V. K. Zworykin* und *L. E. Flory*, Electrical Engineering **70**, 1 (1952). *V. K. Zworykin, L. E. Flory* und *R. E. Shrader*, Electronics **1952**, 150.

[2] *E. Wallauschek*, Philips Technische **Z. 1**, 26 (1954).

Institut für Medizinische Zellforschung und Genetik, Medizinisches Nobelinstitut, Karolinska Institutet, Stockholm, Schweden

Bestimmung von Absorption und Brechungsindex extrem hochabsorbierender Lösungen im Mikromaßstab

Von

Gunnar Svensson

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 31. Mai 1955)

Bei jeder quantitativen Analyse, die mit Hilfe von spektrographischen Methoden durchgeführt wird, müssen die optischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen bekannt sein. So genügt es z. B. nicht, den Extinktionskoeffizienten (ε) zu kennen, es muß außerdem festgestellt werden, ob das *Lambert-Beer*sche Gesetz gilt.

$$I = I_0 \, 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot t} \tag{1}$$

I_0 = einfallendes Licht,
I = durchfallendes Licht,
c = Konzentration,
t = Schichtdicke.

Es gilt also, die Absorption für eine Anzahl verschiedener Konzentrationen und variierender Schichtdicken zu bestimmen. Die Küvette muß folgende Bedingungen erfüllen:

1. Die Schichtdicke der Lösung soll jeweils leicht in ein passendes Verhältnis zur Absorption gebracht werden können, so daß die Messung mit ausreichender Genauigkeit ausführbar ist. Man kann entweder mit mehreren Küvetten verschiedener Schichtdicken oder einer Küvette mit variierbarer Dicke arbeiten.

2. Die für die Messung notwendige Schichtdicke soll leicht und genau bestimmt werden können.

3. Die Küvette soll ohne Schwierigkeiten gefüllt werden können.

4. Die Küvette soll leicht zu reinigen sein.

Alle diese Forderungen sind ohne Mühe zu erfüllen, wenn die Absorption

der Lösungen so niedrig ist, daß man mit Millimeterküvetten im Makromaßstab arbeiten kann. Dagegen entstehen Schwierigkeiten, wenn die Absorption so hoch ist, daß die Schichtdicke auf wenige μ beschränkt werden muß. In biologischem Material kommen Stoffe in Konzentrationen von 20 bis 30% vor, die innerhalb gewisser Wellenlängen bei Schichtdicken von nur 10 μ Absorptionen von 99% ergeben können. Um die Gültigkeit des *Lambert-Beer*schen Gesetzes unter diesen Verhältnissen im Modellversuch prüfen zu können, sind Küvetten mit einer Flüssigkeitsschicht weit unter 10 μ erforderlich. Die Herstellung solcher Küvetten kann erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

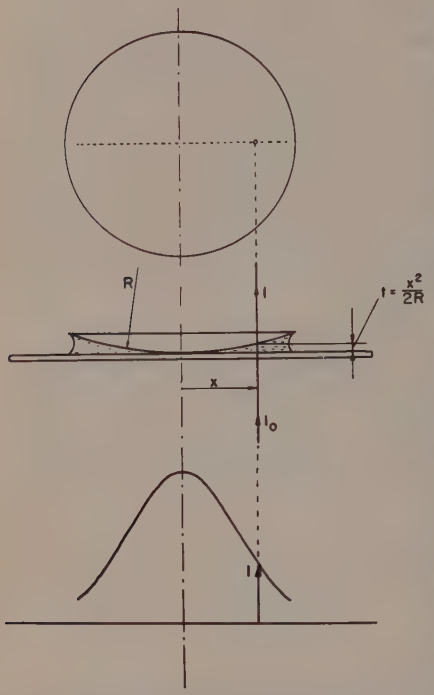


Abb. 1. Eine Linsenküvette für die Bestimmung der Absorption extrem hochabsorbierender Lösungen

Eine Küvette, welche die gestellten Forderungen für Schichtdicken dieser Größenordnung erfüllt, ist in Abb. 1 dargestellt. Die Küvette besteht aus einer planparallelen Platte (aus Glas oder Quarz), auf der eine plankonvexe Linse mit der konvexen Seite zur Platte liegt. In den Raum zwischen Linse und Platte wird die zu untersuchende Lösung gebracht. Diese „Linsenküvette" erfüllt die oben genannten Bedingungen.

Die Schichtdicke steigt von Null (im Kontaktpunkt zwischen Linse und Platte) aufwärts, man kann darum einen Ort mit geeigneter Transmission auswählen.

Die Lösung ist leicht anzubringen (auch wenn sie hoch viskos sein sollte) und die Küvette läßt sich ohne Schwierigkeit reinigen, da die Linse lose auf der planen Platte liegen kann.

Weil die Schichtdicke variiert, muß die Absorption einer sehr kleinen Meßfläche bestimmt werden, da sonst die Schichtdicke im Meßpunkt nicht exakt definiert werden kann. Ein Mikroskop projiziert das Bild des Meßobjektes über eine Blende vor eine Photozelle. Die Blende schneidet einen Bildteil aus, der einer sehr kleinen Meßfläche von wenigen μ^2 ent-

spricht. Die Schichtdicke t im Meßpunkt wird aus dessen Abstand x zur optischen Achse der Linse bestimmt.

$$x^2 = t\,(2R - t) \tag{2}$$

R = Krümmungsradius der Linse.
Wenn aber $t \ll R$ ist, gilt:

$$\therefore t = \frac{x^2}{2R}. \tag{3}$$

Aus Formel 3 ist zu ersehen, daß sich t und damit auch die Transmission nur sehr langsam mit x in unmittelbarer Nähe der optischen Achse ändert. Darum kann die Lage der optischen Achse nicht durch Aufsuchen maximaler Durchlässigkeit ausreichend genau bestimmt werden. Man muß einen Umweg wählen. Entweder:

I. Im ersten Fall wird der Objekttisch mit der Meßanordnung mittels einer Mikrometerschraube verschoben. Die Intensität des durchgelassenen Lichtes wird in mehreren Punkten längs einer Linie durch die optische Achse gemessen. Wenn z. B. die Lichttransmission die Werte I_0, I_1 I_2 ..... hat und der Abstand von der optischen Achse x_0, $x_0 + x_1$, $x_0 + x_2$ ..... ist, können x_1, x_2 ..... direkt an der Mikrometerschraube abgelesen werden, während x_0 unter Annahme der Gültigkeit des *Lambert*schen Gesetzes errechnet werden kann. Damit kann der Extinktionskoeffizient ε bestimmt werden.

$$\varepsilon = e/t \cdot c, \tag{4}$$

wobei $e = {}^{10}\log\,(I_0/I)$ ist.

II. Eine andere, genauere Methode ist die Bestimmung der ganzen Transmissionskurve für eine Linie durch die optische Achse und nicht nur weniger Punkte. Dabei wird der Objekttisch mit der Linsenküvette synchron mit dem Papier eines XY-Schreibers bewegt, der direkt die Transmissionskurve registriert. Der Objekttisch mit Bewegungseinrichtung ist speziell für diesen Zweck konstruiert und gehört als Zusatzanordnung zum Universalultramikrospektrophotometer, das an unserem Institut gebaut wurde[1, 2]. Der Objekttisch wird von zwei parallelen vertikalen Stahlblattfedern getragen und mittels einer Mikrometerschraube bewegt, die von einem reversiblen Motor über ein System von Selsyn-Motoren getrieben wird.

Die so erhaltene Transmissionskurve, die symmetrisch zur optischen Achse ist, wird dann zur Bestimmung der Schichtdicke in verschiedenen Punkten angewendet:

$$t = a^2/8R$$

wobei $a = 2x$ ist (Formel 3). Die entsprechenden e-Werte ($= {}^{10}\log\, I_0/I$)

werden berechnet, wobei I_0 ein beliebiger Wert ist. e soll als Funktion von t auf einer Geraden liegen, wenn *Lamberts* Gesetz gültig ist. Die Neigung dieser Linie entspricht $\varepsilon \cdot c = E$. Hieraus geht hervor, daß es bedeutungslos ist, ob die Linse mit der planen Platte in ihrer optischen Achse Kontakt hat oder nicht.

Mit dieser zweiten Methode erhält man also automatisch die Kontrolle über die Gültigkeit von *Lamberts* Gesetz, während im ersten Fall seine Gültigkeit nur angenommen wurde. Man kann mit Leichtigkeit E innerhalb eines Näherungsbereiches von 0,01 bis 5 pro μ messen. Bei geeigneter Linsenwahl kann dieses Gebiet noch erweitert werden. Die erforderliche Substanzmenge beruht auf der relativen Absorptionshöhe: höhere Absorption, geringere Substanzmenge. Für $E = 0{,}01$ pro μ und $R = 100$ mm ist eine Substanzmenge von 0,1 bis 1 μl ausreichend und für $E = 0{,}1$ pro μ 0,01 bis 0,1 μl.

Die Streuung von E war durchgehend geringer als $\pm$ 0,5% bei wiederholten Messungen einer Substanz in einer bestimmten Wellenlänge. In allen Fällen wurden die Messungen im UV ($\lambda = 2500$ bis 3200 Å) durchgeführt.

Die oben beschriebene Methode kann mit einer geringen Modifikation ebenfalls für die Bestimmung des Brechungsindex von Lösungen benutzt werden. Hierfür werden die Interferenzen, die in der dünnen Schicht der Linsenküvette entstehen (die bekannten *Newton*schen Ringe) ausgenützt. Wenn x der Radius im p-Ring ist und λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes, ergibt sich:

$$p \cdot \lambda = n \cdot x^2/R + C$$

n = Brechungsindex
R = Krümmungsradius der Linse.

Die Konstante C braucht nicht bestimmt zu werden, da sich p in bezug auf x^2 linear verhält. Die Messung der Radien mehrerer Ringe ergibt also Werte für den Brechungsindex n in der betreffenden Wellenlänge. Diese Messung kann wie bei den Absorptionsbestimmungen auf zwei Arten ausgeführt werden:

I. Manuell und visuell mit einem Mikroskop, wobei die Lage der Ringe mittels eines Fadenkreuzes im Okular festgelegt und die Messung mit der Mikrometerschraube des Objekttisches durchgeführt wird.

II. Registrierend im Mikrospektrographen, wo die Transmissionskurve von *Newton*schen Ringen überlagert ist, deren Radien auf dem Kurvenpapier aufgetragen werden. Bei den beschriebenen Absorptionsmessungen traten jedoch keine *Newton*schen Ringe auf, weil die Reflexion in den Grenzflächen zwischen Küvette und Flüssigkeit unzureichend ist. Die

Reflexion muß durch Silber- oder Aluminiumaufdampfung verbessert werden.

Die Genauigkeit für jede Messung von n war mit der registrierenden Methode besser als $\pm$ 0,005, ausgenommen bei Messung von Lösungen mit zu hoher Absorption ($E > 1$). Je höher die Absorption ist, desto weniger Ringe werden sichtbar und daher werden die Messungen unsicherer. Folglich ist die Methode für Lösungen mit den höchsten Absorptionen ($E > 1$) nicht geeignet. Dagegen ist sie innerhalb eines unbegrenzten Gebietes für die Bestimmung des Brechungsindex anwendbar. Außerdem ist der anwendbare Wellenlängenbereich relativ breit: ultraviolettes und sichtbares Licht. Besonders wertvoll ist die Möglichkeit, im U. V. messen zu können. Die notwendige Substanzmenge übersteigt in keinem Fall 0,01 μl.

Zusammenfassung

Eine Methode für die Messung der Absorption in extrem hochabsorbierenden Lösungen wird beschrieben. Die Küvette besteht aus einer plankonvexen Linse auf einer ebenen Platte. Die Messungen können entweder Punkt für Punkt in einem Mikroskop oder durch Registrierung, z. B. im Mikrospektrophotometer dieses Institutes, ausgeführt werden. Es kann sowohl im UV wie im sichtbaren Licht gemessen werden. Die optische Dichte kann innerhalb eines Bereiches von ca. 0,01 bis 5 per μ bestimmt werden. Die Genauigkeit ist besser als $\pm$ 1% und die Substanzmenge kann kleiner als 0,1 μl sein.

Der Brechungsindex der Lösungen wird mit Hilfe der *Newton*schen Ringe bestimmt, die in der Linsenküvette sichtbar sind, falls diese aluminisiert oder versilbert ist. Die Durchmesser der Ringe werden entweder manuell in einem Mikroskop oder durch Registrierung im Mikrospektrophotometer gemessen. Es kann sowohl im UV wie im sichtbaren Licht gemessen werden. Die Genauigkeit des Brechungsindex ist besser als 0,005 und die notwendige Substanzmenge kleiner als 0,01 μl.

Summary

A method is described for measuring the absorption and refractive index of extremely highly absorbing solutions. A cuvette consisting of a plane-convex lens on a plane plate is used. Measurements of absorption can be carried out either point by point in a microscope or by continuous recording in e. g. the microspectrophotometer of this Institute. Measurements can be made in ultraviolet as well as in visible light. It is possible to determine the extinction within an approximate range of 0.01 to 5 per micron. The accuracy is better than $\pm$ 1% and the amount of substance to be examined can be less than 0.1 μl.

The refractive index of a solution can be determined from *Newton's* rings which are visible in the lens-cuvette coated with aluminum or silver. The diameters of the rings are measured either manually in a microscope or by recording in the microspectrophotometer. Measurements can be made

in ultraviolet as well as in visible light. The accuracy is better than $\pm$ 0.005 and the necessary amount of substance is less than 0.01 μl.

Résumé

L'auteur décrit une méthode de mesure de l'absorption et de l'indice de réfraction de solutions de très haut pouvoir absorbant. On emploie une cuvette comportant une lentille plan-convexe sur une plaque plane. Il est possible d'effectuer les mesures d'absorption point par point, à l'aide d'un microscope ou bien par enregistrement continu sur un spectrophotomètre tel que celui de l'institut où ont été effectuées les recherches. Les mesures peuvent être réalisées en lumière ultraviolette ou visible. Il est possible de déterminer l'extinction dans le domaine approximatif 0,01 à 5 par micron. L'exactitude est meilleure que $\pm 1\%$ et le volume de substance peut être inférieur à 0,1 μl.

L'indice de réfraction de la solution peut être déterminé à l'aide des anneaux de Newton qui sont visibles dans la cuvette à lentille si elle est recouverte d'un dépôt d'aluminium ou d'argent. Les diamètres des anneaux sont mesurés manuellement à l'aide d'un microscope ou par enregistrement dans un microspectrophotomètre. Les mesures peuvent être effectuées soit en lumière ultraviolette soit en lumière visible. L'exactitude de la détermination de l'indice de réfraction est supérieure à $\pm$ 0,005 et le volume de substance nécessaire est inférieur à 0,01 μl.

Literatur

[1] *T. Caspersson*, Exper. **11**, 45 (1955); Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1.

[2] *T. Caspersson, G. Lomakka, G. Svensson* und *R. Säfström*, Exp. Cell Research, Suppl. **3**, 40 (1955.)

Analytisches Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen am Rhein

Ionenaustausch in der Mikroanalyse und bei präparativen Mikroarbeiten

Von

E. Abrahamczik

(Eingelangt am 13. Mai 1955)

Für analytische Zwecke wurde das Prinzip des Ionenaustausches erstmals durch *Folin* und *Bell* während des ersten Weltkrieges angewandt. Ammoniak wurde aus Harn mit einem künstlichen Zeolith, „Natriumpermutit", abgetrennt.

Die heute in der Analyse verwendeten Ionenaustauscher sind fast ausnahmslos Austauschharze. Bevorzugt werden die Marken Amberlite, Dowex und Wofatite. Sie werden als gekörnte Produkte oder in Form kleiner Kügelchen geliefert. Ähnlich wie bei der technischen Anwendung werden sie zumeist als Rohrfüllungen (Säulen) benützt, durch die die zu behandelnden Lösungen filtriert werden, wobei die Zwischenräume zwischen den Körnern stets mit Flüssigkeit erfüllt bleiben.

Die genannten Austauscher sind Kondensations- oder Polymerisationsprodukte, die als aktive Gruppen —COOH- oder $-SO_3H$-Gruppen (= Kationenaustauscher), aromatische Amino- (Imino-) oder quaternäre Ammoniumgruppen (= Anionenaustauscher) enthalten. Gemäß der Dissoziationsfähigkeit dieser Gruppen sind die Austauscher in ihrer Acidität bzw. Basizität sehr verschieden. Austauscher mit Carboxylgruppen vermögen Kationen (Metallionen bzw. organische Basen) auszutauschen, freie Basen aufzunehmen, ferner Salze schwacher Säuren unter Freisetzung der letzteren zu zerlegen. Austauscher mit Sulfosäuregruppen können überdies starke Säuren aus ihren Salzen freimachen:

$$\boxed{Mx^+G^-} + My^+A^- \rightleftharpoons \boxed{My^+G^-} + Mx^+A^- \qquad (1)$$

$$\boxed{H^+G^-} + M^+OH^- \rightarrow \boxed{M^+G^-} + H_2O \qquad (2)$$

$$\boxed{H^+G^-} + M^+A^- \rightleftharpoons \boxed{M^+G^-} + H^+A^-. \qquad (3)$$

(G^- bedeutet hierin die hochpolymere, wasserunlösliche, ladungsführende Gerüstsubstanz des Austauschers; M^+, Mx^+, My^+ beliebige Kationen, A^- ein beliebiges Anion.)

Anionenaustauscher mit aromatischen Amino- (oder Imino-)Gruppen können Anion gegen Anion austauschen, ferner freie Säuren aufnehmen und aus Salzen sehr schwacher Basen diese in Freiheit setzen. Die stark basischen Austauscher mit quartärem Ammonium-N sind außerdem imstande, aus Salzen starker Basen diese freizumachen:

$$\boxed{G^+Ax^-} + M^+Ay^- \rightleftarrows \boxed{G^+Ay^-} + M^+Ax^- \quad (4)$$

$$\boxed{G^+OH^-} + H^+A^- \rightarrow \boxed{G^+A^-} + H_2O^* \quad (5)$$

$$\boxed{G^+OH^-} + M^+A^- \rightleftarrows \boxed{G^+A^-} + M^+OH^{-*} \quad (6)$$

Alle bei der analytischen Verwendung der Austauscher stattfindenden Reaktionen gehorchen einer dieser sechs Gleichungen. Hiervon sind (1), (3), (4) und (6) Gleichungen umkehrbarer Reaktionen, die zu Gleichgewichten führen. Bei der Beladung des Austauschers verläuft die Reaktion in verdünnter Lösung von links nach rechts; bei der Regeneration in konzentrierter Lösung von rechts nach links. Damit die Reaktionen für analytische Zwecke möglichst quantitativ ablaufen, arbeitet man daher bei der Beladung im allgemeinen in verdünnten Lösungen (höchstens 0,1-n). Die untere Konzentrationsgrenze ist — je nach Art der ablaufenden Reaktionen und Art und Menge von Begleitelektrolyten — meist bei 10^{-4} bis 10^{-6} Grammäquivalenten je Liter gelegen. Selbst aus 10^{-10}-n Lösungen erfolgt unter günstigen Umständen noch eine 50%ige Aufnahme (Spurenelementanreicherung).

Weitgehend wird die anzuwendende Konzentration der Lösung — natürlich auch die Absolutmenge an dem vom Austauscher aufzunehmenden Stoff — von der Kapazität des Austauschers beeinflußt. Diese liegt zwischen 0,5 und 4, durchschnittlich bei 1 Milliäquivalent je Kubikzentimeter Austauscher.

Bei der Elution (Regenerierung) wird eine wesentlich höhere Konzentration, 1-n, häufig 4-n, mitunter bis zu 10-n angewandt.

Die Anwendung des Ionenaustausches in der Mikroanalyse erfolgt in selteneren Fällen bei der Arbeit mit kleinen Substanzmengen (im Milligramm-Maßstab) weitaus häufiger bei der Isolierung von Spuren aus großen Mengen Ausgangsmaterial.

„Eintrag"-Verfahren und Säulenverfahren

Die angewandten Verfahren und Apparaturen sind im Prinzip die gleichen wie bei der Makroarbeit. Man arbeitet entweder mit portions-

* Die Formulierung des Austauschers als dissoziierte Base trifft streng genommen nur für die stark basischen Austauscher zu.

weisem Eintragen des Austauschers unter Rühren in die zu behandelnde Lösung (im englisch-sprachigen Schrifttum als „batch" bezeichnet) oder nach dem Säulen-(„column"-)Verfahren mit Durchfiltrieren der zu behandelnden Lösung durch eine in einem Rohr befindliche Schicht des Austauschers.

Das erstgenannte Verfahren wird angewandt, wenn die am Austauscher stattfindende Reaktion nach den oben angeführten Gleichungen (2) oder (5) verläuft. Für Reaktionen nach den anderen Gleichungen verwendet man die Säulenmethode. Beim Durchleiten durch die Säule kommt die Lösung in den unteren Schichten mit noch unbeladenem Austauscher in Berührung, das Gleichgewicht der umkehrbaren Reaktion liegt daher noch mehr in der gewünschten Richtung.

Auch für die mikrochemische Arbeit ist das Eintrageverfahren einfacher als das Säulenverfahren. Es hat außer in den genannten Fällen noch seine berechtigte Anwendung gefunden bei der Entsalzung von Lösungen mit Gemischen von Kationen- und Anionenaustauschern und in den Fällen, in denen beim Austauschvorgang Gase (CO_2, H_2S, SO_2) entwickelt werden oder Fällungen auftreten bzw. feste Bestandteile in Lösung gehen sollen.

Die Vorteile beider Verfahren verbindet man gelegentlich, indem man erst die Reaktion durch Eintragen des Austauschers in die zu behandelnde Lösung zum größten Teil abklingen läßt und sie dann durch Filtration durch eine kurze Säule zu Ende führt.

Zu dem Eintrage- und dem Säulenverfahren haben wir noch ein drittes Verfahren entwickelt: Die „Austauschdialyse" für die Reaktion zwischen Suspensionen und Austauschern. Besonders in der Bodenkunde hat man versucht, Aufschlämmungen (von feingemahlenen Erdproben) mit Ionenaustauschern umzusetzen[1], dann durch ein grobes Sieb den Austauscher von der Suspension zu trennen, um sodann Austauscher und Suspension getrennt der analytischen Untersuchung zuzuführen. Bei der Austauschdialyse werden zwei durch eine großflächige Membran getrennte schmale Räume mit der Suspension bzw. dem in Wasser aufgeschlämmten Austauschermaterial gefüllt. Ohne allzu große zeitliche Verzögerung vollzieht sich die Reaktion zwischen Suspension und Austauscher, nach deren Ablauf die nicht miteinander verunreinigten Inhalte der beiden Kammern analysiert werden können. Beispielsweise enthält der angewandte H^+-Austauscher die austauschbaren Bestandteile des Bodens, die Bodensuspension kann zur Aufnahme der Neutralisationskurve dienen.

Austauschersäulen

Die in der Mikroanalyse angewandten Austauschersäulen richten sich in ihrer Größe nach der von der Füllung aufzunehmenden Menge an

Ionen. Soll bei der Trennung eines in geringer Menge vorhandenen Ions von einer störenden Hauptmenge letztere vom Austauscher aufgenommen werden, so verwendet man die in der Makroanalyse üblichen Säulen. Wird aber der in Mikromengen vorhandene Bestandteil vom Austauscher gebunden, so genügen Säulen kleineren Ausmaßes. Eine durchschnittliche Kapazität von 1 Milliäquivalent pro ml Austauscher vorausgesetzt, von der etwa die Hälfte analytisch genützt werde, kann also eine Säule von 1 ml Inhalt etwa 11 mg Na^+, 10 mg Ca^{++}, 17 mg Cl^-, 24 mg SO_4^{--}, aber nur 0,5 mg H^+ oder 8 mg OH^- aufnehmen.

Konstruieren wir eine solche Säule für 1 ml Inhalt nach dem als empfehlenswert erkannten Verhältnis von Durchmesser zu Höhe gleich 1 : 10, so hat die Säule 5 mm Durchmesser und 50 mm Höhe. Die für Mikrosäulen benützten Durchmesser liegen zumeist zwischen 2,5 und 7 mm, wobei 6 mm optimal ist[2]. Je enger der Durchmesser des Rohres ist, desto weiter muß man nämlich mit der Korngröße des Austauschers heruntergehen; von der Korngröße hängt aber andererseits der Widerstand der Füllung, also die Strömungsgeschwindigkeit ab.

Zulauf und Ablaufrohr konstruiert man am besten nach dem Vorschlag von *Klement*[3]: Am unteren Ende der Säule befindet sich ein Dreiweghahn, an den sich außer dem üblichen, bis über das obere Ende der Rohrfüllung reichenden, Z-förmig gebogenen Ablaufrohr ein Zulaufrohr anschließt, das die einfache Umkehrung der Strömungsrichtung in der Säule ermöglicht. Am oberen Ende der Säule befindet sich noch ein seitliches, durch einen Hahn verschließbares Ablaufrohr. Der innere Durchmesser der kapillaren Rohre soll etwa 1 mm betragen. Tote Räume unter- und oberhalb der Austauscherfüllung vermeidet man, um eine Vermischung von Probelösung und Spülwasser zu verhindern. Es empfiehlt sich hierzu die Einbringung eines Verdrängungskörpers in den leeren Raum oberhalb des Austauschers.

Für manche Zwecke kombiniert man zwei Säulen durch Hintereinanderschalten, etwa bei der schrittweisen Entsalzung über H-Ionen- und OH-Ionenaustauscher. Es ist daher empfehlenswert, wenn Zu- und Ablaufrohre an den Enden Schliffe tragen.

Für die Austauschchromatographie sind die Säulen einfacher konstruiert, das Verhältnis von Durchmesser zu Höhe ist aber etwa 1 : 100. Dem starken Widerstand der Füllung begegnet man nötigenfalls durch Anwendung von Druck oder durch Arbeiten bei höherer Temperatur.

Die Austauscher

Für die anzuwendende Austauschermarke lassen sich schwer allgemeine Richtlinien aufstellen. Entscheidend für die Wahl ist die Art der austauschenden Gruppe. Daneben sind zu berücksichtigen die Kapazität des Austauschers, die Regenerierbarkeit, die Beständigkeit gegen

angreifende Stoffe, z. B. Säure, Alkali, oxydierende Stoffe, Lösungsmittel. Daher werden heute silikatische Austauscher analytisch nicht mehr angewandt, selten Austauscher auf Kohlebasis und vor den Formaldehyd-Kondensationsprodukten bevorzugt man Styrolpolymerisate. Bei den zuletzt genannten gibt es Sorten mit verschiedenem Vernetzungsgrad. Höhere Vernetzungsgrade, erreicht durch Copolymerisation mit steigenden Mengen Divinylbenzol, bedingen geringere Porengröße, geringeren Wassergehalt, geringere Quellbarkeit, daher auch langsamere Gleichgewichtseinstellung und Sinken der Kapazität für größere Ionen.

Aus der großen Auswahl von Ionenaustauschern seien als Beispiele angeführt:

Kationenaustauscher:	Amberlite	Dowex	Wofatit	Lewatit	Permutit
schwach sauer	IRC-50**		C	CNO	H-70
stark sauer	IR-1		K	CNS	
	IR-100		KS	KSN	
	IR-112		P	PN	Q*
	IR-120*, ** 50*, ***			S 100*	RS*
Anionenaustauscher:					
schwach basisch.....	IR-4 B**		M	M	E
	IR-45*	3*		MIH	W
stark basisch	IRA-400*, ** 1*, ***			M II	ES*
	IRA-410*, ** 2*, ***			MN	ESB*

Die Teilchengröße der Austauscher soll für die Mikroanalyse unter 0.3 mm liegen, z. B. zwischen 0,15 und 0,3 mm (amerikanische Korngrößenbezeichnung $>$ 50 mesh, z. B. 50 bis 100 mesh). Für die Ionenaustauschchromatographie muß sie sogar unter 0,1 mm betragen. Geeignet sind hierfür die Größen zwischen 0,04 und 0,08 mm (200 bis 400 mesh)[4]. Feinere Anteile beseitigt man durch Sieben oder Schlämmen.

Die Teilchenform (unregelmäßige Körner oder Kugelform) scheint dabei ohne besondere Bedeutung zu sein, sie beeinflußt aber die zwischen den Austauscherkörnern befindliche freie Wassermenge. Als Faustregel kann man aber trotzdem die absaugbare Wassermenge als die Hälfte des Säulenvolumens annehmen.

Vorbereitung der Säulenfüllung

Die meisten Austauscher — mit Ausnahme der analysenreinen — sind als technische Produkte nicht rein genug, um ohne Vorbereitung bei mikrochemischen Arbeiten verwendet werden zu können. Sowohl

* Styrolpolymerisat.
** Auch analysenrein erhältlich („Analytical Grade").
*** In verschiedenen Korngrößen und Vernetzungsgraden erhältlich.

Kationen- wie Anionenaustauscher reinigt man zunächst von Fe, Ca usw. durch längeres Digerieren mit etwa 4-n Salzsäure unter mehrmaligem Säurewechsel. Viele Austauscher vertragen diese Behandlung bei 40° bis 60° oder noch höheren Temperaturen. Sodann wird gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Kationenaustauscher liegen dann in der H-Ionenform vor. Bei Bedarf bringt man sie durch Behandlung mit Salzlösungen (z. B. NaCl-, Na-Acetat-, $NaHCO_3$-, NH_4-Salzen) in die gewünschte Metallionenform. Anionenaustauscher liegen nach der Salzsäure-Behandlung in der Chloridionenform vor, die als solche vielfach angewandt wird. Schwach basische Austauscher werden durch eine Behandlung mit Natriumcarbonatlösung oder Ammoniak, stark basische durch Ammoniak oder Natronlauge in die freie Basenform übergeführt und anschließend gründlich mit destilliertem Wasser gespült.

Den Austauscher spült man mit Wasser in das Säulenrohr. Die Füllung soll bis zum Überlaufrohr reichen. Man muß allerdings hierbei berücksichtigen, daß manche Austauscher sehr stark im Laufe des Beladungs- bzw. Regenerationsvorganges quellen, z. B. Amberlite IRC 50 quillt bis 100%.

Elektrodialyse zur Reinigung der Ionenaustauscher

Das Entfernen des Überschusses des Regenerierungsmittels gelingt vor allem bei den Anionenaustauschern oft nicht leicht. Besonders bei mikroanalytischen Arbeiten machen sich die Verunreinigungen störend bemerkbar. Wir haben in diesem Falle mit bestem Erfolg die Elektrodialyse zur Reinigung herangezogen[5]. Wir verwenden eine 3-Zellen-Anordnung. Die Zellen sind durch Membranen oder dichte Frittenplatten voneinander getrennt. Die äußeren Zellen enthalten je eine Elektrode und Zu- und Ablauf für Spülwasser. In die mittlere Zelle kommt der Austauscher, in Wasser eingeschlämmt. Man legt Spannung an die Elektroden, die Kationen werden aus dem Austauscher an die eine, die Anionen an die andere Elektrode bewegt und im Austauscher durch H- bzw. OH-Ionen ersetzt. Aus den Elektrodenräumen werden sie durch Spülung entfernt. In dem Maße, als die Leitfähigkeit der Austauschersuspension sinkt, steigert man die angelegte Spannung z. B. bis auf 220 Volt. Nach einigen Stunden ist der Austauscher frei von verunreinigenden Ionen.

Säulenbeladung

Die Durchführung des Austauschvorganges, die Beladung der Säule, erfolgt nach den gleichen Grundsätzen wie bei der Makroanalyse. Die Durchsatzgeschwindigkeit ist in den meisten Fällen bei einem Säulendurchmesser von 6 mm etwa 3 bis 5 ml/min. In Sonderfällen wird sie aber auf 0,1 ml/min und weniger herabgesetzt.

Bei der Anwendung des Ionenaustausches in der Mikroanalyse wird

am unangenehmsten empfunden, daß das Arbeiten mit Ionenaustauschern zumeist eine beträchtliche Verdünnung der Lösung mit sich bringt. Man führt deshalb die spezifisch schwerere Probelösung von unten in die wasserhaltige Säule ein und verwirft das oben austretende verdrängte „Zwischenkornwasser". Wenn nur das Filtrat interessiert und nicht die an den Austauscher gebundenen Ionen, so bevorzugt man die partielle Filtration (unter Beachtung von Quellungsänderungen und Adsorption).

Waschung der Säule

Die auf die Beladung folgende Waschung nimmt man — wieder unter dem Gesichtspunkt des Sparens an Volumen — mit der gleichen oder einer geringeren Strömungsgeschwindigkeit vor. Bestimmend für die Waschung ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im Austauscherkorn. Eine Erhöhung der Durchsatzgeschwindigkeit über eine von der Austauschermarke abhängige Grenze hinaus bringt nur eine Vermehrung der Flüssigkeitsmenge, aber keinen Zeitgewinn. In manchen Fällen wird die Waschung verbessert, wenn man statt Wasser eine Lösung (verd. HCl) oder ein Lösungsmittel (z. B. Alkohol) anwendet. Zur Vermeidung von überflüssiger Durchmischung von Probelösung und Spülflüssigkeit arbeitet man mit einer einfachen, kippbaren Säule[6]; hierbei wird nach Beendigung der von unten erfolgten Beladung die Säule gekippt und von oben gespült.

Elution — Regenerierung

Bei der Elution — der Gewinnung der adsorbierten Ionen zwecks weiterer Bearbeitung — und bei der Regenerierung — der Überführung des Austauschers in den Zustand vor der Beladung unter Verwerfung der dabei anfallenden Lösung — verfährt man im einfachsten Falle wie bei der makroanalytischen Anwendung des Ionenaustausches.

Verfolgt man das Ziel, auch bei der Elution mit Lösung zu sparen, um die adsorbiert gewesenen Ionen in möglichst geringem Volumen zu erhalten, so erhöht man die Konzentration der Eluierflüssigkeit, soweit dem nicht eine Grenze gesetzt ist (z. B. 4-n HCl eluiert Fe besser als konzentriertere[7]) oder man erhöht die Temperatur[8] und führt das Regeneriermittel durch einen Verdampfungskreislauf[9] oder man eluiert mit wirksamen Komplexbildern (Fe z. B. mit Kaliumoxalatlösung[10]). Das zuletzt genannte Prinzip ist besonders in der Austauschchromatographie vielfach angewandt worden.

Elution (Regenerierung) durch Elektrolyse

Zur Elution fanden wir ebenfalls die Elektrodialyse verwendbar. Die nach den eingangs gebrachten Gleichungen (2) und (5) ablaufenden Reaktionen sind also nunmehr auch von rechts nach links lenkbar. Die

geringen, durch die Dissoziation des Wassers vorhandenen Mengen H- bzw. OH-Ionen genügen, um im elektrischen Feld mit hohem Spannungsgefälle die an die Austauscher adsorbierten Ionen beweglich zu machen und zu entfernen. Zweckmäßig bildet man den Elektrodialysator derart aus, daß die Mittelkammer eine senkrecht stehende Säule bildet, etwa vom Querschnitt 5×5 mm, getrennt durch seitliche Pergamentmembranen von den beiden 5×2 mm im Querschnitt betragenden seitlichen Elektrodenkammern. Während der Beladung sind diese leer, bei der Elution sind sie wassergefüllt. Das Spülwasser wird aus den Elektrodenkammern in je einen Verdampfungskolben geleitet, verdampft und nach Kondensation im Kreislauf in die Elektrodenkammer zurückgeführt. Man erhält Kationen und Anionen (ohne die flüchtigen, z. B. CO_2) getrennt als Basen bzw. Säuren, ohne den Ballast eines Regeneriermittels.

Elution (Regenerierung) von Gemischen von Kationen- und Anionenaustauschern

Die Elektrodialyse gewinnt besondere Bedeutung für die Elution und die Regenerierung von Gemischen von Kationen- und Anionenaustauschern, die man vielfach zu einer besonders wirksamen Entsalzung anwendet. Was sonst nur mit mindestens zwei Paaren von Kationen- und Anionenfiltern gelingt, vollzieht sich am Mischaustauscher („Mixed bed" oder „Monobed") vervielfacht von Korn zu Korn in schonendster Weise für p_H-empfindliche Lösungen. In der Technik müht man sich, die Austauscher nach mechanisch erfolgter Trennung der beiden Sorten jede für sich zu regenerieren, um sie dann wieder zu mischen. Für analytische Zwecke hat man bisher die Regenerierung noch nicht versucht, sondern die wertvollen Austauscher nach einmaligem Gebrauch verworfen. Die Gemische, besonders solche von schwach sauren und schwach basischen Austauschern, lassen sich aber in der Säule elektrodialytisch regenerieren und die hierbei gewonnenen eluierten Ionen sodann analytisch aufarbeiten.

Einige Anwendungsbeispiele für den Ionenaustausch in der Mikroanalyse

Mit wenigen Worten sollen einige Beispiele für die Anwendung gegeben werden, besonders um jenen Mikroanalytikern, die bisher noch nicht den Ionenaustausch angewandt haben, zu zeigen, was auf diesem Gebiet geleistet wurde oder leicht zu machen wäre. Die erste analytische Anwendung des Ionenaustausches durch *Folin* und *Bell* war bereits mikroanalytisch. Es wurde der zu bestimmende Stoff aus der störende Substanzen enthaltenden Flüssigkeit abgetrennt[11]. Die zweite mikroanalytische Anwendung betraf die Anreicherung von Kupferspuren aus destilliertem Wasser zwecks nachfolgender Bestimmung[12]. Beide Verfahren der Spurenanalyse wurden mit verhältnismäßig großen Flüssigkeitsmengen durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Prof. *F. Ruttner* in Lunz am See,

verdanke ich den Hinweis auf diese Arbeiten, ich versuchte dann die erste Anwendung des Ionenaustausches im Mikromaßstab, eine mikromaßanalytische Bestimmung von Sulfat nach Entfernung störender Metalle mittels eines silikatischen Austauschers[16]. Der Ermittlung der unteren Grenze der Anwendbarkeit des Ionenaustausches für die Spurenanreicherung diente ein Versuch zur Anreicherung von Radiumionen aus Gasteiner Thermalwasser[13].

In den folgenden Jahren nahm die Zahl der Anwendungen des Ionenaustausches für makro- und mikroanalytische Trennungen und Bestimmungen sprunghaft zu, wobei besonders die Arbeiten von *O. Samuelson* richtunggebend waren[14].

Mikroanalytisch leicht durchzuführen ist die Bestimmung der Gesamtsalzkonzentration durch Filtration der Salzlösung über einen Kunstharz-Wasserstoffionenaustauscher und Titration der in Freiheit gesetzten Säure mittels Lauge[15]. Auch der umgekehrte Weg, Filtration über einen stark basischen Anionenaustauscher und Titration der freigesetzten Base, wurde beschritten. Die Bestimmung der Gesamtsalzkonzentration spielt z. B. in der Wasseranalyse[16] und für die klinische Medizin[17] eine Rolle.

Mittels Entfernung der Kationen durch H-Ionenaustausch gelangte man zu neuen Methoden der Bestimmung der Verseifungszahl und der Acetylgruppe[18].

Die Trennung der Kationen von den Anionen durch H- oder OH-Ionenaustausch führte zu einem vereinfachten qualitativen Analysengang und zu einer wesentlichen Verbesserung der Analyse von Phosphaten und von anderen Salzen mit Bestandteilen, die die Analyse erschweren.

Die Vereinigung der beiden erwähnten Prozesse, die Entsalzung, ist wichtig als vorbereitender Schritt bei der Analyse von Proteinen oder ihren Hydrolysaten und bei der Untersuchung von Kohlehydraten.

Die Unterschiede in der Säurestärke der Kationenaustauscher führte zu einfachen Gruppentrennungen der Aminosäuren. Auch für die Analyse von Vitaminen und Antibioticis erwies sich der Ionenaustausch vorteilhaft.

Geeignete Vorbehandlung gestattet die Trennung bzw. Bestimmung von Nichtelektrolyten, z. B. von Aldehyden und Ketonen über die Bisulfitverbindungen, von mehrwertigen Alkoholen und Zuckern über die Boratkomplexe.

Die Erkenntnis, daß die Bildung verschieden stabiler Komplexe die Trennung ähnlich reagierender Metalle am Austauscher gestattete, führte zu den Verfahren der Austauschchromatographie, die in der Trennung der Produkte der Urankernspaltung gipfelte.

Ionenaustausch bei präparativen Mikroarbeiten

Einer der wesentlichsten Vorteile der Anwendung von Ionenaustauschern ist der Umstand, daß sie auf Grund ihrer Unlöslichkeit nach

erfolgter Anwendung wieder von der behandelten Lösung abtrennbar sind. Man bringt also nicht nur keinen Überschuß eines löslichen Reagens in die Lösung, der später wieder entfernt werden muß, sondern man nimmt vielfach aus der Lösung Bestandteile heraus, ohne andere dafür hineinzubringen.

Mittels Ionenaustausches gelingen im Mikromaßstab die Herstellung von freien Säuren oder Basen aus Salzen oder die „Konvertierung", der Austausch eines Kations gegen ein anderes, oder eines Anions gegen ein anderes.

Bei vielen präparativen Mikroarbeiten hat man gebrauchte Säure oder Lauge oder ein Salz schließlich aus einem organischen Präparat zu entfernen, was mittels Ionenaustausches in einem einzigen Arbeitsgang ohne Verlust an Substanz geschehen kann.

Viele katalytische Umsetzungen (z. B. Veresterungen, Anlagerung von Wasser, Abspaltung von Ammoniak), die normalerweise mit Säure oder Alkali durchgeführt werden, können statt dessen mit einem stark sauren oder stark basischen Austauscher in einfacherer Weise durchgeführt werden.

Der Zweiteilung der Mikroanalyse in die Arbeit mit Mikroeinwaagen einerseits und die Spurenanalyse mit größeren angewandten Mengen andererseits, hat man bisher keine entsprechende Unterteilung der präparativen Methoden gegenübergestellt. Die bisher besprochenen mikropräparativen Arbeiten entsprechen der erstgenannten Gruppe der Mikroanalyse. Die Spurensuche aber hat als Gegenstück auf der präparativen Seite die Herstellung von Stoffen von besonders großer Reinheit.

Der Ionenaustausch dient hier z. B. der Entfernung von überschüssiger freier Säure oder Base aus einem Salz nach dem Eintragverfahren, der Entsalzung von Lösungen von Nichtelektrolyten, allen voran der Herstellung von reinem Wasser, der spezifischen Herausnahme einer spurenweisen Verunreinigung aus der Lösung eines Elektrolyten, z. B. der Entfernung von Erdalkaliionen aus Alkalisalzlösungen, die der Elektrolyse unterworfen werden sollen, der Carbonatfrei-Machung von Laugen usw., aber auch umgekehrt der Entfernung von ionisierten Verunreinigungen aus trägerfreien radioaktiven Tracerlösungen. In bestimmten Fällen können auch Nichtelektrolyte entfernt werden, z. B. Aldehyd aus Alkohol über einen Bisulfit-Anionenaustausch.

Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über die Anwendung des Ionenaustausches in der Mikroanalyse gegeben. Die Anwendungsbereiche für das „Eintrag"- und das Säulenverfahren werden abgegrenzt, die Apparate beschrieben, die Grundsätze für die Wahl eines geeigneten Austauschers zusammengestellt, die einzelnen Arbeitsgänge (Vorbereitung der Austauscher,

Beladung, Waschung, Elution, Regenerierung) beschrieben und dabei auf die eigenen Arbeiten (Austauschdialyse, elektrodialytische Reinigung und Regenerierung besonders von Gemischen von Kationen- und Anionenaustauschern) eingegangen. Es folgt eine kurze Zusammenstellung von Beispielen für die Anwendung in der Mikroanalyse, bei der mikropräparativen Arbeit und bei der Herstellung von besonders reinen Substanzen.

Summary

The application of ion exchange in microanalysis is surveyed. The limits of application for the batch- and the column process are given, the apparatus is described, the fundamentals for the choice of a suitable exchanger are summarized, and a description is given of the various steps in the procedure: preparation of the exchanger, charging, washing, elution, regeneration. Details are given of the author's own studies: exchange dialysis, electrodialytic purification, and regeneration particularly of mixtures of cation and anion exchangers. A brief compilation is given of examples of the use of ion exchange in microanalysis, in micropreparation studies, and in the preparation of materials of exceptionally high purity.

Résumé

On donne un aperçu sur l'emploi de l'échange d'ions en microanalyse. On délimite les domaines d'emploi des techniques comportant soit l'immersion de l'échangeur, soit son emploi sous forme de colonne. On décrit les appareils, classe les facteurs qui président au choix d'un échangeur approprié, décrit les différentes phases du processus opératoire (préparation préalable de l'échangeur, chargement, lavage, élution, régénération) et donne les détails concernant les méthodes spéciales (dialyse par échange, purification par électrodialyse et régénération particulière des mélanges d'échangeurs de cations et d'anions). On présente ensuite une courte sélection d'exemples d'applications microanalytiques relatives à la microchimie préparative et à la préparation de substances très pures.

Diskussion

N. N.: Welchen Einfluß hat die Temperatur bei der Anwendung von Ionenaustauschern?

H. *E. Abrahamczik:* Die ausnützbare Gesamtkapazität der analytischen Arbeiten ist gegeben durch die in der Lösung herrschenden Gleichgewichtsbedingungen. Im großen ganzen haben die Ionenaustauscher, die wir analytisch anwenden, eine Austauschkapazität in der Größenordnung von etwa einem Millival pro Gramm. Diese Austauschkapazität ist beim praktischen Arbeiten von der Temperatur unabhängig. Wir gehen in den meisten Fällen nur so weit, daß wir sie etwa zur Hälfte ausnützen. Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit ist von der Art des angewandten Austauschers abhängig. Austauscher auf der Basis von sulfonierter Kohle sind zum Beispiel gegen höhere Temperaturen sehr empfindlich, vor allem in alkalischer Lösung. Es treten Peptisationen ein, die Lösungen werden schwarz durch Herausnahme irgendwelcher Substanzen aus dem Austauscher. Auch bei Formaldehydkondensaten kann unter Umständen ähnliches auftreten, aber bei Austauschern auf Styrolbasis, z. B. sind die Einflüsse der Temperatur bis zu der Grenze voll-

kommen, zu vernachlässigen, wo eben das Styrolmaterial anfängt unverwendbar zu werden. Im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 100° bei den Kationenaustauschern und vielleicht 50° bei den Anionenaustauschern.

H. *J. W. Breitenbach* (Wien): In der Industrie sind heute auch schon Redoxaustauscher bekannt und analytische Anwendungen dafür gefunden worden. Ich könnte mir vorstellen, daß es interessant wäre, wenn man reduzieren könnte, ohne daß dann die oxydierte Form in der Lösung vorliegt.

H. *E. Abrahamczik:* Eine technische Anwendung liegt bei der Herausnahme von Sauerstoff aus Kesselspeisewasser vor. Man verwendet hierzu einen Sulfitionenaustauscher. Analytisch ist mir eine derartige Anwendung nicht bekannt.

N. N.: Welche Genauigkeit kann bei Analysen erreicht werden, die auf diesem Wege durchgeführt werden?

H. *E. Abrahamczik:* Das läßt sich schwer verallgemeinern. Bei der Bestimmung von Neutralsalzen auf acidimetrischem Wege etwa erzielt man eine Genauigkeit über 99%.

N. N.: Ich möchte darauf hinweisen, daß gerade die acidimetrischen Bestimmungen bei den Schwermetallsalzen auf Schwierigkeiten stoßen, da bei der Hydrolyse eine Ausfällung basischer Salze erfolgt, die gemäß den stöchiometrischen Verhältnissen Anionen zurückhalten. Man kann also bei Schwermetallsalzen solche Analysen nicht durchführen, zumal insbesondere auch bei höheren Temperaturen andere Ergebnisse erhalten werden.

H. *E. Abrahamczik:* In diesem Fall hilft man sich, indem man zunächst das Schwermetallkation etwa gegen ein Alkalimetallkation austauscht und dann erst über einen H-Ionenaustauscher bringt.

Literatur

[1] *L. Wiklander*, Annals of the Agricultural College of Sweden **16**, 670 (1949); **18**, 154 (1951).

[2] *J. P. R. Riches*, Nature **158**, 96 (1946). *O. Samuelson*, Tek. Tidskr. **76**, 561 (1946).

[3] *R. Klement*, Z. analyt. Chem. **136**, 17 (1952).

[4] *B. H. Ketelle* und *G. E. Boyd*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2800 (1947).

[5] DP. 919 884.

[6] *E. Abrahamczik* und *F. Blümel*, Mikrochim. Acta **1**, 354 (1937). *N. Applezweig*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 82 (1946).

[7] *R. Djurfeldt* und *O. Samuelson*, Acta Chem. Scand. **4**, 165 (1950).

[8] *R. Osmund* und *L. Wirth*, Ind. Eng. Chem. **43**, 1076 (1951).

[9] *L. D. Frizzell*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 615 (1944).

[10] *O. Samuelson*, IVA **17**, 5 (1946); zit. nach Chem. Abstr. **40**, 5657 (1946).

[11] *O. Folin* und *R. Bell*, J. Biol. Chem. **29**, 329 (1917).

[12] *C. Kullgren*, Svensk Kem. Tidskr. **43**, 99 (1931).

[13] *E. Abrahamczik*, Mikrochem. **25**, 228 (1938).

[14] *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analyt. Chemistry. New York: Wiley. 1953.

[15] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **30**, 176 (1942).

[16] *G. W. Fedorowa*, Iswestija VT, **15**, Nr. 2, 28 (1946); zit. nach Chem. Abstr. **40**, 5509 (1946).

[17] *B. D. Polis* und *J. G. Reinhold*, J. Biol. Chem. **156**, 237 (1944).

[18] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **30**, 241 (1942).

Aus dem Analytischen Laboratorium der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Neue Verbesserungen der qualitativen Schnellanalyse

Von

Alwin Schleicher

(Eingelangt am 1. April 1955)

Seitdem *G. Charlot* und *D. Bézier* 1943 ihre „Méthode nouvelle d'analyse des cations[1]" veröffentlichten und sie zur „Analyse qualitative rapide des cations" erweitert haben, ist diese Methode von den erwähnten Autoren und von *R. Gauguin*[2] bereits mehrfach verbessert worden. Ich selbst habe sie auf Anregung eines meiner Schüler, *J. M. Odekerken*[3], 1954 dadurch erweitert, daß ich auch eine Reihe von Anionen einbezogen und damit eine qualitative Schnellanalyse vorgeschlagen habe[4]. Die Aufnahme meines Büchleins war so gut, daß ich schon jetzt vor der Aufgabe stehe, eine 2. Auflage davon erscheinen zu lassen.

In der Zwischenzeit ist aber auch von *Charlot* und seinen Mitarbeitern eine wesentliche Verbesserung der „Analyse qualitative rapide des cations" erschienen[5], und über diese möchte ich hier berichten.

Der Grundgedanke *Charlots* ist, an die Stelle des bekannten systematischen Trennungsganges für den Einzelnachweis der Kationen nur empfindliche und spezifische Reaktionen zu verwenden. Sind beide Eigenschaften in genügendem Maße vorhanden, so ist es möglich, die einzelnen Nachweise nicht nur an kleinsten Probemengen durchzuführen, sondern auch in Gegenwart anderer Kationen und Anionen. Die Durchführung einer qualitativen Analyse gestaltet sich nicht nur mikroanalytisch, sondern ist auch sehr schnell durchführbar.

Es ist wohl überflüssig, darauf zu verweisen, daß dies nur dank der Bemühungen von gut einer ganzen Generation von Mikroanalytikern möglich geworden ist. Daher kann ich es mir ersparen, einzelne Autoren anzuführen, und gehe auf die Durchführung des Weges, so wie er heute vorliegt, ein. Er erstreckt sich auf 35 Metalle und 23 Säurereste. Man bereitet sich zunächst eine Lösung der Probe, indem man etwa 10^{-2} g davon in Lösung bringt, so daß die Konzentration der nachzu-

weisenden Ionen zwischen 10^{-2} und 10^{-4}, auch 10^{-5} g je ml liegt. Diese Grenzen sind durch die Grenzwerte der Empfindlichkeit, aber auch der Spezifität gegeben. Die Nachweismöglichkeit erstreckt sich somit auf Gehalte von 100 bis 1 und 0,1%. Damit ist die Spurensuche von vornherein ausgeschlossen. Jedenfalls wird eine schnelle Orientierung über die ungefähre Zusammensetzung einer Probe erreicht. Damit liegen aber auch die Vorteile der neuen Methode greifbar auf der Hand. Sie sind:

1. Die notwendige Flüssigkeitsmenge ist sehr gering, fast alle Nachweise vollziehen sich an einem Tropfen der Lösung;
2. der Reagensverbrauch ist ebenso gering;
3. die Zahl der Fällungen ist gleichfalls klein; nur selten muß ein Niederschlag ausgewaschen werden;
4. die Verwendung von Schwefelwasserstoff ist gänzlich ausgeschaltet:
5. die verwendeten Nachweisreaktionen sind unabhängig voneinander, so daß man im Zweifelsfalle, ausgehend von der ursprünglichen Lösung, jede Reaktion wiederholen kann;
6. die Methode ist nicht so zwangsläufig wie der systematische Analysengang und damit durchaus entwicklungsfähig. Jeder Analytiker, soweit er die dazu notwendigen Kenntnisse besitzt, kann also ein neues Reagens einführen.

Die Durchführung kann bei genügender Übung in zwei, ja sogar in einer Stunde erfolgen und sie kann für die besonderen Fälle eines Laboratoriums auch Hilfskräften überlassen werden. Man wird aber auch leicht einsehen, daß der neue Weg nicht vom Anfänger des Chemiestudiums, sondern erst vom Fortgeschrittenen, vor allen Dingen aber von den Praktikern in der chemischen Industrie sowie in privaten und öffentlichen Laboratorien mit Erfolg eingeschlagen werden kann.

Es ist selbstverständlich hier nicht möglich, auf die Einzelheiten der Durchführung bei den verschiedenen Kationen und Anionen einzugehen, das heißt, die Namen der vorgeschlagenen, vielfach organischen Reagenzien zu nennen oder anzugeben, wann das Spitzröhrchen, die Tüpfelplatte, das Zünglein eines Streifens gehärteten Filtrierpapieres, die Zentrifuge oder eine UV-Lichtquelle angewendet werden. Auch sollen hier nicht irgendwelche maximalen oder minimalen Werte der erreichbaren Grenzkonzentration aufgeführt werden, wohl aber soll hier der Kritik und damit dem weiteren Fortschritt der Methode jegliche Tür geöffnet werden. Daß es absolut spezifische Reagenzien nicht gibt, ist jedem Einsichtigen klar, ebenso daß die Möglichkeit besteht, unspezifische Reaktionen spezifisch zu gestalten. Hier bleibt also der Findigkeit der Forscher und der Geschicklichkeit des Analytikers noch ein weites Feld der Betätigung.

Dazu hier ein aktuelles Beispiel: Für die Prüfung auf die Erdalkali- und Alkalimetalle mußte in der 1. Auflage die vorherige Abtrennung der

Metalle der Schwefelammoniumgruppe beibehalten werden, um die Störungen durch sie zu umgehen. Gerade diese Abtrennung aber bedingt die größten Schwächen des systematischen Analysenganges. Bei dieser Trennung findet eine Adsorption und Fällung der Erdalkalimetalle als Carbonate und Sulfate infolge der Einwirkung der Luft-Kohlensäure und der Oxydation des Sulfidions durch Luft-Sauerstoff statt. Sind darüber hinaus Phosphate enthalten, so bringen sie weitere Verluste und Komplikationen mit sich. Die bisher angegebenen Empfindlichkeiten sind also illusorisch. Diese Schwierigkeiten konnte *Charlot* durch die Einführung der sog. „Komplexone" überwinden. Man kann also nunmehr die Erdalkalien einschließlich des Magnesiums sowie Kalium und Natrium unmittelbar aus der ursprünglichen Lösung feststellen. Gleichzeitig wurde damit der Kupfernachweis neben viel Kobalt, der Wismutnachweis und der des Quecksilbers verbessert. Ist hierbei die Kupfermenge zu groß oder die Acidität zu hoch, so kann man die Lösung vor dem Versuch sogar noch verdünnen.

Eine grundsätzliche Schwäche des ganzen Verfahrens ist jedoch bisher noch von keinem Kritiker gerügt worden. Bei der stellenweise begeisterten Aufnahme des neuen Weges ist übersehen worden, daß die Zwangsläufigkeit des systematischen Analysenganges grundsätzlich alle Kationen zu erfassen gestattet. In der Durchführung des neuen Weges kann es aber gelegentlich auch einmal vorkommen, daß die Prüfung auf eines der Metalle lediglich vergessen oder übersehen wird. Wenn auch der alte Weg nicht alle Metalle zu erfassen vermag, so ist doch auch der neue noch weit davon entfernt, dies zu tun.

Das aber zwingt den Analytiker zu einer ehrlicheren Aussage über den Erfolg seiner Arbeit. Es geht nunmehr nicht mehr an, lediglich über die gefundenen Metalle und Säurereste zu berichten, sondern man muß die einzelnen Komponenten aufzählen, auf die man geprüft hat, und weiterhin auch die Konzentrationswerte angeben, bis zu denen man die Prüfung hat durchführen können.

Zusammenfassung

Es wird kurz über die qualitative anorganische Schnellanalyse berichtet, die unter Vermeidung eines systematischen Analysenganges mit Hilfe empfindlicher und spezifischer Reaktionen eine schnelle Orientierung über die ungefähre Zusammensetzung einer Probe unter Anwendung kleiner Substanzmengen ermöglicht.

Summary

A brief report is given of the rapid qualitative inorganic analysis which, avoiding a systematic analytical scheme, utilizes sensitive and specific reactions and thus yields a rapid orientation concerning the approximate composition of a sample. Only small amounts are needed.

Résumé

On décrit succintement une méthode rapide d'analyse qualitative minérale qui donne la possibilité de déterminer dans un temps très court la composition approximative d'une faible prise d'essai par l'emploi de réactions sensibles et spécifiques. On évite ainsi la mise en oeuvre d'un processus analytique systématique.

Literatur

[1] *G. Charlot* und *D. Bézier*, Méthode nouvelle d'analyse des cations. Paris: Dunod. 1943.

[2] *G. Charlot, D. Bézier* und *R. Gauguin*, Analyse qualitative rapide des cations. Paris: Dunod. 1950.

[3] *J. M. Odekerken*, Z. analyt. Chem. **131**, 165 (1950).

[4] *A. Schleicher*, Qualitative Schnellanalyse. Berlin: W. de Gruyter. 1954.

[5] *G. Charlot, D. Bézier* und *R. Sauguin*, Analyse qualitative rapide des cations. 2. Aufl. Paris: Dunod. 1950.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie und dem Institut für Mikroanalyse der Technischen Hochschule (Technical University) Wien.

Die Ringofenmethode

Ein Beitrag zur Tüpfelanalyse

Von

Herbert Weisz

Mit 4 Abbildungen

(Eingelangt am 20. März 1955)

Einer der wichtigsten Schritte bei der Durchführung qualitativer und quantitativer Analysen ist die Trennung der Substanzen in zwei oder mehrere Gruppen. Dabei ist entscheidend, daß nur solche Substanzen in ein und dieselbe Gruppe gelangen, die die beabsichtigten Reaktionen nicht stören.

Besonders wenn auf die Anwesenheit einer größeren Zahl von Substanzen qualitativ zu prüfen oder wenn dieselben gar quantitativ zu bestimmen sind, macht sich der Mangel an Untersuchungssubstanz unangenehm fühlbar. Wollte man etwa in einem Tropfen von 1 μl Trennungen durchführen, so dürfte dies mit den üblichen analytischen Methoden der Fällung und Filtration wohl kaum möglich sein.

Es liegt nahe, den Tropfen auf Filterpapier aufzubringen, das Fällungsreagens für eine Gruppe von Substanzen einwirken zu lassen und sie so auf dem Papier zu fixieren. Unter Ausnützung der Kapillarität des Filterpapieres können die ungefällt gebliebenen Anteile mit einem geeigneten Lösungsmittel aus dem fixierten Niederschlag in die äußere Zone des Filterpapieres hinausgewaschen werden. Dieser Vorgang sei an einem Modellbeispiel erläutert: Wir hätten in einem Tropfen, auf Papier aufgebracht, Kupfer und Eisen und es seien beide mit Kaliumferrocyanid nachzuweisen. Dazu ist natürlich eine Trennung nötig. Es ist möglich, entweder das Kupfer mit Schwefelwasserstoff oder das Eisen mit Ammoniak zu fixieren und das zweite Metallion mit einem geeigneten Lösungsmittel in die äußeren Teile des Filterpapieres zu waschen. Hier nun beginnt die Schwierigkeit: Wäscht man mit wenig Flüssigkeit, z. B.

mit einem oder zwei Tropfen, dann ist natürlich die Trennung keineswegs vollständig; wäscht man aber so lange, bis beispielsweise alles Eisen aus dem Kupfersulfidfleck entfernt ist, dann erhalten wir einen großen unregelmäßigen Fleck rund um das Kupfersulfid, in dem das Eisen sehr stark verdünnt ist. Trotz dieser Schwierigkeit ist diese Methode in manchen Fällen angewandt worden — etwa bei der Barium-Strontium-Trennung mit Kaliumchromat.

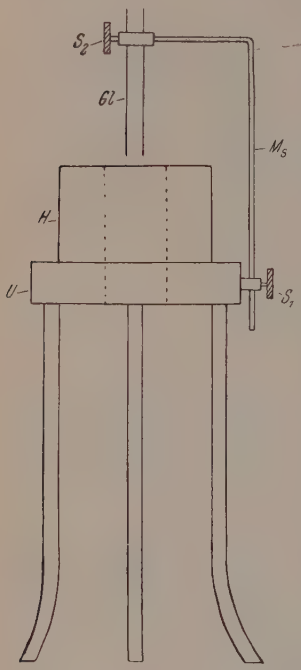


Abb. 1

Um diese Technik allgemein anwendbar zu machen, mußte eine Methode entwickelt werden, ungefällt gebliebene Anteile aus einem auf Papier fixierten Niederschlag quantitativ zu entfernen, ohne daß die Fläche des Fleckes größer wird, ohne daß also die Konzentration des ausgewaschenen Ions geringer wird. Diesen Zwecken dient ein als Ringofen bezeichnetes Gerät; dieses ermöglicht lösliche Substanzen mit beliebig großen Lösungsmittelmengen auszuwaschen und diese gelösten Anteile an einer vorher bestimmten Stelle zu sammeln. Ein zylindrischer Aluminiumblock (Abb. 1) hat in der Mitte eine durchgehende Bohrung von 22 mm lichter Weite. In diesem Heizblock befindet sich in einer ringförmigen Nut eine elektrische Heizwicklung. Zur Temperatureinstellung dient ein regelbarer Widerstand. Die Temperatur an der Blockoberfläche beträgt annähernd 105° C. Das Glasröhrchen *Gl*, das mit Hilfe der Schrauben S_1 und S_2 verstellbar ist, dient als Führung für eine Kapillarpipette. Es muß senkrecht stehen und genau auf die Mitte der Bohrung weisen. Die Wirkungsweise des Ringofens sei an einem Modellbeispiel erläutert:

In die Mitte eines Rundfilters (ich verwende Sch. u. Sch. 589[1] oder 589[2], 5,5 cm Durchmesser) wird 1 Tropfen einer Eisen-III-chloridlösung aufgebracht (1 : 10.000). Das Filter wird so auf den heißen Ringofen gelegt, daß der Tüpfelfleck gerade unter das Glasröhrchen zu liegen kommt. Ein Porzellanring wird zur Fixierung des Filters aufgelegt. Dann wird der Tüpfelfleck mittels der Kapillarpipette mit 0,1-n Salzsäure ausgewaschen. Man füllt die Kapillarpipette durch einfaches Eintauchen in das Lösungsmittel. Die Kapillare wird nun durch das Glasröhrchen *Gl* hindurch auf den Tüpfelfleck aufgesetzt. Das Filterpapier saugt das Lösungs-

mittel nach, der Tüpfelfleck wächst konzentrisch nach außen. Die Pipette wird frisch gefüllt und wieder aufgesetzt. Der Durchmesser des Tüpfelfleckes kann nicht größer werden als der Durchmesser der Bohrung, hier also 22 mm. An der heißen Oberfläche des Ofens verdunstet das Lösungsmittel und die gelösten Anteile bleiben in einer scharf ausgebildeten Ringzone zurück. Nach etwa 5- bis 10maligem Auswaschen befindet sich alles Eisen quantitativ in der Ringzone. Es kann immer nur so viel Lösungsmittel aus der Pipette ausfließen, als das Papier nachsaugen kann. Daher braucht man den Zufluß nicht zu regulieren. Das Filter wird im Trockenschrank getrocknet und dann mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid besprüht oder in einer Schale gebadet. Es entsteht ein scharfer Ring von Berlinerblau. Abb. 2 zeigt einen solchen Ring, hergestellt aus einem Tropfen mit 0,5 μg Eisen. Die Fläche des Ringes von der Dicke eines Bleistiftstriches ist nicht größer als die eines üblichen Tüpfelfleckes. Selbst bei einer Ringbreite von 1 mm beträgt die Fläche des Ringes ($2\,r\,\pi \cdot 1$) weniger als 70 mm²; sie ist also kleiner als ein Tüpfelfleck von 10 mm Durchmesser. Da aber die Ringzone bei den in der Mikroanalyse üblichen Konzentrationen wesentlich schmäler ist — 0,1 bis 0,3 mm —, bleibt die Fläche des Kreisringes noch weit kleiner. Das bedeutet, daß im Kreisring die Konzentration der Ionen sogar größer ist als im ursprünglichen Tüpfelfleck. Die meisten Reaktionen gelingen daher auch in dieser Ringform deutlicher als in einem Tüpfelfleck. Wollte man etwa in dieser Kreiszone auf mehrere Ionen prüfen, die mit dem angewandten Lösungsmittel wandern, so teilt man nach dem Trocknen das Filter mit einer Schere in so viele Sektoren, als man Nachweisreaktionen anzustellen beabsichtigt. Bei einem Umfang von etwa 70 mm ist die Teilung in mehr als 10 Sektoren durchaus möglich. Nach dem Entwickeln mit den entsprechenden Reagenzien erhält man auf den einzelnen Filterpapiersektoren Kreisbogen der entsprechenden Länge. Bei der Ausführung der einzelnen Nachweise ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die in einer scharfen Zone gesammelten Substanzen nicht durch aufgebrachte Reagenzien verwaschen werden, da dies natürlich die Empfindlichkeit herabsetzen würde. Über die Empfindlichkeit so durchgeführter Tüpfelnachweise läßt sich folgendes aussagen: Wenn die Konzentration eines Ions

Abb. 2

in einem Probetropfen für eine übliche Tüpfelreaktion ausreicht, so läßt sich auch nach dem Auswaschen in einem nur aliquoten Teil der Ringzone der Nachweis führen. Einige Beispiele sollen die Anwendbarkeit dieser Methode erläutern:

1. Wenn in einem Probetropfen auf mehrere Ionen geprüft werden soll, ohne eine Trennung durchzuführen, ist es von Vorteil, diesen Tropfen in eine Ringzone auszuwaschen und dann das Rundfilter in mehrere Teile zu zerschneiden. Auf den einzelnen Sektoren können dann leicht die entsprechenden Nachweisreaktionen ausgeführt werden. Dasselbe gilt natürlich auch für den Fall, daß nur ein Tropfen zur Verfügung steht, in dem auf nur ein Ion, aber mit mehreren Reaktionen geprüft werden soll. Man hat so praktisch eine Unterteilung des *einen* zur Verfügung stehenden Tropfens erreicht, ohne verdünnen zu müssen.

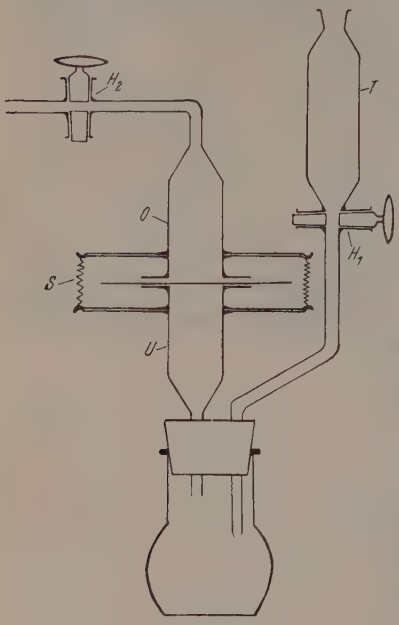


Abb. 3

2. Soll aber eine Trennung durchgeführt werden, dann muß ein Teil der Ionen lokal fixiert werden; dann erst werden die übrigen Ionen in die Ringzone ausgewaschen. Ein Tropfen enthält z. B. Kupfer, Eisen und Nickel. Das Kupfer wird mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Eisen und Nickel kann dann in die Ringzone gewaschen werden. Zur Fixierung verwendet man mit Vorteil gasförmige Reagenzien, da dann ein Verwaschen vermieden wird. Zur bequemeren Durchführung solcher Fällungen auf Papier benütze ich einen Glasapparat, den Abb. 3 zeigt: Ein 50-ml-Weithalskolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch eine Bohrung führt der Tropftrichter T, die zweite Bohrung trägt ein Glasrohr U mit 10 mm breitem Planschliff. Darauf sitzt ein gleich ausgebildetes Rohr O, dessen Ansatz über den Hahn H_2 zur Wasserstrahlpumpe führt. Im Rohr U befindet sich ein Wattebäuschchen, um eventuell mit dem Luftstrom mitgerissene Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten. Die beiden Schlifflächen werden durch zwei Spiralfedern S aneinandergepreßt.

Der Probetropfen wird in die Mitte eines Rundfilters aufgebracht.

In den Kolben kommt Zinksulfid, in den Tropftrichter Schwefelsäure (1 : 1). Das Filter mit dem Probetropfen wird zwischen die Schliffflächen des Apparates eingeschoben; dazu ist es nicht nötig, den Apparat auseinanderzunehmen, der Helmaufsatz *O* braucht nur leicht nach oben angehoben zu werden und das Filter kann dann in den Spalt zwischen den Schliffflächen leicht eingeschoben werden. Durch Drehung der entsprechenden Hähne und Öffnen der Wasserstrahlpumpe wird ein Schwefelwasserstoffstrom durch das Filterpapier gesaugt und so alles Kupfer gefällt. Bei größeren Konzentrationen des zu fällenden Ions bringt man einen Tropfen Alkohol auf und wiederholt die Fällung mit Schwefelwasserstoff, um sicher alles Fällbare niederzuschlagen. Sodann wird das Filter auf den Ringofen aufgelegt und mit 0,1-n Salzsäure alles Eisen und Nickel in die Ringzone ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das in der Mitte als Sulfid fixierte Kupfer vom Filter abgetrennt. Dies geschieht am besten mit einem Locheisen von 12 mm Durchmesser. Nachher wird der Ring mit einer Schere zerteilt, das Eisen mit Kaliumferrocyanid, das Nickel mit Dimethylglyoxim nachgewiesen. Das Kupfersulfid kann oxydiert werden — wieder am besten mit gasförmigen Reagenzien, z. B. Bromdampf. Das Kupfer wird dann in üblicher Weise nachgewiesen (Benzoinoxim).

3. Es ist aber auch möglich, in mehr als zwei Gruppen zu unterteilen. In einem Tropfen sind z. B. Blei, Antimon, Eisen und Nickel enthalten. Der Tropfen wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dadurch wird alles Blei und Antimon als Sulfid fixiert. Nickel und Eisen werden auf dem Ofen in die Ringzone ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Filterscheibchen ausgestanzt, das Eisen und Nickel wie üblich nachgewiesen. Das Filterscheibchen mit Blei und Antimon wird auf ein neues Rundfilter aufgelegt und dieses Rundfilter zusammen mit dem Scheibchen auf den Ringofen aufgebracht. Sodann wird mit gelbem Schwefelammonium ausgewaschen. Alles Antimonsulfid wird gelöst, in das darunterliegende Filter hineingesaugt und dort wieder in der Ringzone konzentriert. Scheibchen und Filter werden getrocknet. Das kleine Scheibchen enthält nunmehr alles Blei als Sulfid, das zu Sulfat oxydiert und in üblicher Weise nachgewiesen werden kann. Der Kreisring enthält alles Antimon nach dem Trocknen wieder als Sulfid. Das Filter kann wenn nötig in mehrere Sektoren zerteilt werden, auf denen die einzelnen Ionen dieser Gruppe nachgewiesen werden können.

Da Fällungsmittel und Lösungsmittel variiert und mit den einzelnen Trennungsoperationen in mannigfaltiger Art kombiniert werden können, ist es möglich, eine größere Zahl von Ionen in einem einzigen Tropfen in mehrere Gruppen zu trennen und dann nachzuweisen. Namentlich für spezielle Zwecke lassen sich mit dieser Methode geeignete Analysengänge entwickeln. Für allgemeinere Zwecke wurde ein solcher Trennungsgang

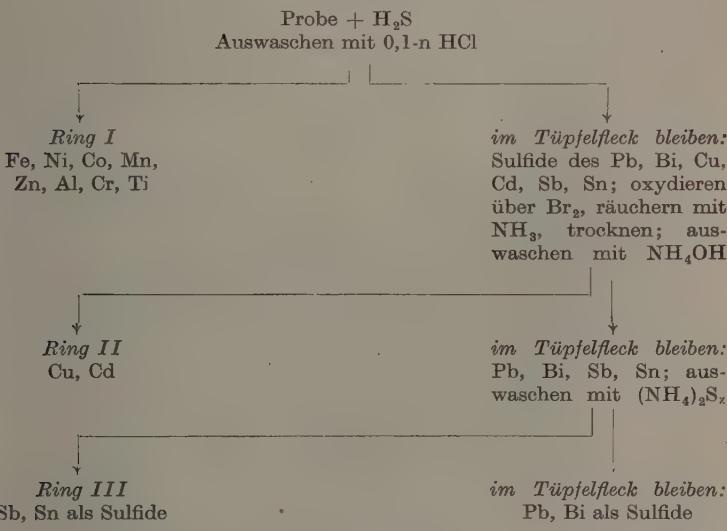
ausgearbeitet, der folgende Ionen berücksichtigt: Pb, Bi, Cu, Cd, Sn, Sb, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Al, Zn, Ti. Der nicht zu stark salzsaure Probetropfen (höchstens 2-n) wird mittels einer Kapillarpipette auf das Filter aufgetragen. Wir wenden zumeist 1,5 μl an. Die Kapillarpipette (Abb. 4*a*) faßt etwa 1,5 μl. Die Kapillare ist kürzer als die Steighöhe üblicher wäßriger Lösungen in ihr; daher kann sie durch bloßes Eintauchen mühelos gefüllt werden.

Abb. 4

Hierauf wird mit Schwefelwasserstoff in der Glasapparatur alles Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium, Zinn und Antimon gefällt. Dann wird das Filter auf den Ringofen aufgelegt und in der früher geschilderten Weise mit 0,1-n Salzsäure alles Lösliche in die Ringzone ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Trockenschrank wird der Tüpfelfleck ausgestanzt. Das Scheibchen enthält alles Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium, Zinn und Antimon als Sulfide. Das restliche Filter in einer scharfen Ringzone konzentriert alles Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Zink, Aluminium und Titan (Ring I). Die Ionen dieser Gruppe müssen nicht mehr weiter getrennt werden, da alle an dieser Stelle vorkommenden Ionen eindeutig zu identifizieren sind. Das ausgestanzte kleine Filterscheibchen wird mit einem Tropfen Alkohol benetzt und mit Bromdampf oxydiert. Nach etwa 1 Minute räuchert man gründlich über Ammoniak. Dies kann mehrmals wiederholt werden. Zur leichteren Handhabung bedient man sich des Scheibchenhälters (Abb. 4*b*). Das Filterscheibchen wird im Trockenschrank getrocknet, um Zinn und Antimon sicher zu fixieren, da vor allem das Zinnhydroxyd in so feiner Verteilung ausfällt, daß ein Teil davon bei der nachfolgenden Extraktion mit Ammoniak mitwandern könnte. Das Scheibchen enthält nunmehr alles Blei als Bleisulfat, Kupfer und Cadmium als Tetramminkomplex, Antimon und Zinn als Hydroxyde und Wismut vermutlich als basisches Sulfat. Nach dem Trocknen wird das Filterscheibchen auf ein neues Rundfilter aufgelegt und auf dem Ringofen mit Ammoniak alles Kupfer und Cadmium in die Ringzone des darunterliegenden Rundfilters gebracht. Das Filter enthält nunmehr in einer scharfen Ringzone alles Kupfer und Cadmium (Ring II). Das Filterscheibchen, auf dem alles Blei, Wismut, Zinn und Antimon im ursprünglichen Tüpfelfleck vorhanden ist, wird abermals auf ein neues Rundfilter aufgelegt, auf den Ringofen gebracht und mit gelbem Schwefelammonium alles Zinn und Antimon in die Ringzone (Ring III) gewaschen. Das Filterscheibchen enthält sodann alles Blei und Wismut wieder als

Sulfide. Nunmehr sind alle Ionen in solche Gruppen geteilt, daß deren Bestimmung nebeneinander möglich ist. Tabelle 1 zeigt in übersichtlicher Form das Trennungsschema.

Tabelle 1. Trennungsschema



Die Nachweisreaktionen sollen alle auf dem Papier ohne Extraktion durchgeführt werden, und zwar so, daß die in einer schmalen Zone gesammelten Ionen nicht wieder verwaschen werden. Daher können nur solche Reaktionen Anwendung finden, die sehr rasch gefärbte, unlösliche Niederschläge als Reaktionsprodukte liefern. Dies ist in fast allen Fällen gelungen, nur für das Antimon war ein direkter Nachweis auf Papier mit genügender Sicherheit nicht anzugeben (siehe Tabelle 2). Selbstverständlich aber ist die Auswahl der Nachweisreaktionen aus der durch die gegebenen Erfordernisse und Tatsachen beschränkten Zahl von Möglichkeiten eine rein subjektive. In manchen Fällen mußten die Reaktionen in geänderter Form durchgeführt werden, um den Anforderungen zu genügen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die zur Verwendung gelangenden Reaktionen.

Über die zur Analyse benötigte Probemenge läßt sich sagen, daß von jedem Ion mindestens soviel im Probetropfen enthalten sein muß, als nötig wäre, um einen Nachweis auf dieses entsprechende Ion allein zu führen. Daraus folgt, daß es nicht mehr die Trennungsoperationen sind, die die erforderliche Probemenge bestimmen, sondern die Erfassungsgrenzen der einzelnen Ionen.

Tabelle 2. Nachweisreaktionen

Ort	Ion	Vorbehandlung	Reaktion	Farbe
Scheibchen oxydieren	Pb	über NH_3	+ Natriumrhodizonat über HCl	blau-violett-rot
	Bi	auf Platte + H_2O_2	+ $PbCl_2$ + Na_2SnO_2 + + NaOH	schwarz
Ring III zerschneiden	Sn	H_2O_2 + NH_3	+ Morin, baden in alkohol. CH_3COOH	im UV gelbgrün
	Sb	auf Platte + HCl (1:1)	+ KJ, SO_3^{--}, Rhodamin B	blauviolett
Ring II zerschneiden	Cu	über NH_3	+ Rubeanwasserstoffsäure	olivgrün bis schwarz
	Cd		+ S^{--}, + KCN, waschen, + $AgNO_3$	schwarz
Ring I zerschneiden	Fe	über HCl über Br_2	+ $K_4[Fe(CN)_6]$	blau
	Co	über NH_3	+ Na_2HPO_4 + α-Nitroso-β-Naphthol	braunrot
	Ni	über NH_3	+ Dimethylglyoxim	rot
	Cr	H_2O_2 + NH_3	+ Diphenylcarbazid	violett
	Mn		+ $[Ag(NH_3)_2]^+$ + NH_4OH	schwarz
			+ 0,05-n NaOH + Benzidin	blau
	Zn		+ $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$, in Co^{++} (0,02%)	blau
	Al		+ Morin, baden in 2-n HCl	im UV lichtgrün
	Ti		+ Chromotropsäure	rotbraun

Der Ringofen als Extraktionsapparat

Der Ringofen kann auch dazu dienen, auf einfache Weise Extraktionen von kleinsten Probemengen durchzuführen. Über die Extraktion von Lösungen ist wohl kaum etwas zu sagen. Das Extraktionsgut wird wie vorher der Probetropfen aufgebracht und mit einem geeigneten Extraktionsmittel in die Ringzone ausgewaschen. Für die Extraktion fester Stoffe wird mittels eines dicken abgerundeten Glasstabes in die Mitte eines eventuell angefeuchteten Filterpapieres eine Vertiefung gepreßt, die dann die zu extrahierende Probe aufnehmen soll. Nach oben hin wird mit einem kleinen Filterscheibchen abgedeckt. Der in Lösung gegangene Anteil wird in einer scharfen Ringzone konzentriert und kann dort leicht nachgewiesen werden, vorausgesetzt natürlich, daß geeignete

Nachweisreaktionen mit genügender Empfindlichkeit zur Verfügung stehen.

Semiquantitative Bestimmungen mit dem Ringofen

Da der Ringofen die Anreicherung von Substanzen in Form von scharfen, wohldefinierten Ringen erlaubt, ist es möglich, durch Vergleich der Intensität dieser Ringe mit Standardringen eine Schätzung der Konzentration und somit eine zumindest semiquantitative Analyse durchzuführen. Dadurch, daß es möglich ist, mehrere Tropfen aufzubringen und an einer Stelle zu konzentrieren, kann man mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten. Die entstehende Ringzone ist von der Zahl der Probetropfen weitgehend unabhängig immer gleich groß. Daher kann man mehrere Kreisringe mit verschiedener Anzahl von Tropfen herstellen und mit einer Testskala vergleichen, wodurch naturgemäß die Fehler, die der Farbvergleich bei der Tüpfelkolorimetrie mit sich bringt, verringert werden. Voraussetzung ist, daß die Tropfen immer gleich groß sind. Dies wird aber mittels der kleinen Kapillarpipette (Abb. 4*a*) ohne weiteres erreicht. Der Farbvergleich kann durch direkte Beobachtung erfolgen. Es ist günstig, die Filter eventuell mit Paraffinöl zu befeuchten; dadurch werden die Farben deutlicher sichtbar, besonders wenn man von unten durchleuchtet. Sehr gut ist es auch, den Vergleich durch epidiaskopische Projektion vorzunehmen: Standardskala und Probering werden gleichzeitig projiziert. Die Ausmessung der Ringbreite zeigte keine günstigen Resultate. Wenn man Reaktionen anwendet, die haltbare Reaktionsprodukte liefern, kann die Standardskala längere Zeit aufbewahrt werden.

Zur Herstellung der Standardskala wird nur eine einzige Standardlösung benötigt, da sich auch die Standardringe nur durch die Anzahl der Tropfen, aus denen sie entwickelt wurden, unterscheiden. Auch die Größe der Tropfen ist nicht wesentlich, vorausgesetzt daß sie in allen Fällen das gleiche Volumen haben. Ich arbeite auch hier mit etwa 1,5 μl Tropfengröße.

Da bei der Tüpfelkolorimetrie wie bei jeder Art von Kolorimetrie überhaupt die Farbunterschiede nur innerhalb eines gewissen Bereiches genügend groß und damit brauchbar sind, ist die Wahl der Konzentration der Standardlösung von Bedeutung. Diese hängt ab:

1. Von der anzuwendenden Reaktion.
2. Von der Tropfengröße.

Die geeignete Konzentration der Standardlösung ist durch Versuche ein für allemal zu ermitteln. Hier kann als Anhaltspunkt dienen, daß die beste Konzentration immer in jenem Bereich zu finden ist, wo ein Tropfen eine gerade noch deutliche Reaktion liefert.

Im folgenden sei am Beispiel der semiquantitativen Bestimmung des

Eisen-III-ions die Durchführung von tüpfelkolorimetrischen Analysen mit Hilfe der Ringofenmethode beschrieben. Als Standardlösung dient eine Lösung von Eisen-III-chlorid, die 0,1 mg Fe/ml enthält. Ein Tropfen dieser Standardlösung wird mittels der Kapillarpipette in die Mitte eines Rundfilters aufgebracht (zu quantitativen Bestimmungen verwende ich Filter von Sch. u. Sch. Nr. 589² Weißband, 5,5 cm Durchmesser). Hierauf wird auf dem Ringofen alles Eisen mit 0,1-n Salzsäure in die Ringzone gewaschen, wozu etwa 10 Tropfen Waschflüssigkeit nötig sind. Es ist wichtig — darauf sei hier ausdrücklich hingewiesen —, möglichst genau von der Mitte des Tüpfels zu waschen, um alle im Probetropfen enthaltenen Substanzen gleichmäßig in den Ring zu verteilen. Dies wird dadurch wesentlich erleichtert, daß man mit einem Bleistift vorher einen Punkt auf dem Rundfilter markiert; genau auf diesen Punkt setzt man die Kapillarpipette mit dem Tropfen der Standardlösung auf. Wenn man die Pipette mit der Waschflüssigkeit dann ebenfalls auf diesen Punkt aufsetzt, so ist die Gewähr gegeben, daß die Extraktion genau aus der Mitte erfolgt. Auch zum Aufbringen mehrerer Tropfen, wie es ja zur Herstellung der Standardskala notwendig ist, ist dieser kleine Kunstgriff nötig. Wenn alles Eisen in den Ring gewaschen ist, wird das getrocknete Filter kurz über Salzsäure und zur Oxydation über Bromwasser geräuchert, mit einer 1%igen wäßrigen Lösung von Kaliumferrocyanid besprüht oder in ihr gebadet, nochmals kurz über Salzsäure geräuchert und dann gründlich mit Leitungswasser gewaschen. Ein gleichmäßiger, deutlicher, aber schwacher Ring von Berlinerblau ist sichtbar (Ring Nr. 1). Man läßt das Filter an der Luft trocknen; dies erwies sich als besser, da das Trocknen im Trockenschrank die Farbe verändern kann. In gleicher Weise werden hierauf noch Ringe mit 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen der Standardlösung hergestellt und mit Nr. 2, 4, 6, 8 und 10 bezeichnet. Damit ist die Standardskala vollständig. Es ist zwecklos, Ringe mit höherer Tropfenzahl zu entwickeln, da die Farbunterschiede dann nur mehr bei größeren Mengenunterschieden deutlich genug ausfallen; diese größeren Mengenunterschiede bedeuten aber größere Intervalle in der Standardskala. Diese ist lange Zeit haltbar und kann selbstverständlich immer wieder zum Vergleich herangezogen werden, vorausgesetzt, daß man unter gleichen Bedingungen arbeitet (Tropfengröße, Reagens, Papiersorte).

Nunmehr wird mit einem Tropfen der Probelösung in gleicher Weise ein Ring hergestellt. Es ergeben sich dann bei dessen Vergleich mit der Standardskala drei Möglichkeiten:

1. Der Ring ist schwächer als Standardring Nr. 1, das heißt, die Probelösung ist verdünnter als die Standardlösung. Daher wird man nicht einen, sondern mehrere Tropfen aufbringen und so in den Skalenbereich gelangen.

2. Der Ring ist zu stark, fällt also nach der anderen Seite hin aus

der Skala heraus, die Probelösung ist mehr als 10fach konzentrierter als die Standardlösung. Die Probelösung muß daher verdünnt werden, um in den Skalenbereich zu gelangen.

3. Der Ring paßt gerade in die Skala. Dies bedeutet, daß die Konzentration des gesuchten Ions, hier also des Eisens, zwischen 0,1 und 1 mg/ml liegt. Dies wird meistens der Fall sein, da man ja durch die Wahl der Einwaage und des Lösungsvolumens den annähernden Konzentrationsbereich wie bei jeder Analyse frei wählen kann.

Angenommen es hätte sich ergeben, daß der aus dem Probetropfen entwickelte Ring der Größenordnung nach etwa dem Standardring Nr. 2 entspricht. Dann werden noch zwei Ringe mit 2 und 3 Probetropfen hergestellt und entwickelt. Die Wahl der Anzahl an Probetropfen hat mit Vorteil immer so zu erfolgen, daß ein möglichst weiter Bereich der Standardskala umfaßt wird. Die dafür benötigten Probetropfenzahlen sind unschwer festzustellen, wenn man den ersten in die Skala fallenden Ring einmal verglichen hat. In der Regel werden drei Ringe vollständig genügen. Die mit 1, 2 und 3 Tropfen hergestellten und entwickelten Probenringe werden hierauf mit der Skala verglichen. Es würde nun gefunden, daß der Ring aus 1 Probetropfen etwa dem Standardring Nr. 2 entspricht, der Ring aus 2 Probetropfen liege zwischen den Standardringen Nr. 4 und Nr. 6, näher zu 4 (etwa 4,5), der Ring aus 3 Probetropfen fände Entsprechung bei Standardring Nr. 8.

1 Probetropfen	2
2 Probetropfen	4,5
3 Probetropfen	8
6 Probetropfen	14,5

Hierauf werden die Tropfenzahlen ($1 + 2 + 3 = 6$) und die Nummern der Standardringe ($2 + 4{,}5 + 8 = 14{,}5$), die ja den Tropfen an Standardlösung in diesen Ringen entsprechen, addiert: 6 Tropfen ergeben 14,5; das bedeutet: Ein Probering aus 6 Tropfen entspräche theoretisch einem Standardring hergestellt aus 14,5 Tropfen Standardlösung, sofern dieser noch differenzierbar wäre. In diesen Zahlen sind die Fehler bereits weitgehend eliminiert.

Durch Division $14{,}5 : 6 = 2{,}41$ erhält man jene Zahl, die angibt, um wievielmal konzentrierter die Probelösung an Eisen ist als die Standardlösung. Durch Multiplikation des Gehaltes der Standardlösung mit dieser ermittelten Zahl erhält man die Konzentration der Probelösung:

$$2{,}41 \times 0{,}1 = 0{,}241 \text{ mg Fe/ml.}$$

Die tatsächliche Konzentration war in diesem Falle 0,23 mg Fe/ml. Der Fehler betrug hier etwa 4%. Es war also möglich, ein brauchbares Resultat zu erhalten, ohne genau zu schätzen.

In jenen Fällen, wo der Probering aus einem Probetropfen bereits sehr intensiv gefärbt ist – beispielsweise dem Standardring Nr. 6 entspricht –, ist es natürlich nicht möglich, Ringe mit 2, 3 oder gar mehr Probetropfen herzustellen und zu vergleichen, da diese ja dann innerhalb des Skalenbereiches keine Entsprechung mehr finden können. Hier ist es nötig, Ringe mit ½ bzw. 1½ Probetropfen herzusteilen. Da aber der Pipetteninhalt nicht genau definiert ist, ist es nicht möglich, einen Tropfen mit genau dem halben Volumen aufzubringen. Daher wende ich mit Vorteil folgenden Kunstgriff an: 1 Tropfen wird statt auf 1 Rundfilter auf 2 aufeinanderliegende Filter aufgebracht, diese beiden Filter werden zusammen auf den Ringofen gelegt und wie üblich ausgewaschen. Hierzu ist es natürlich nötig, länger, d. h. mit mehr Waschflüssigkeit zu waschen. Ist alles Eisen in die Ringzone beider Filter gewaschen, also auf beide aufgeteilt, werden die beiden Filter voneinander abgehoben und getrocknet. Jedes der Filter enthält nunmehr in der Ringzone die Hälfte des Eisens im Probetropfen. Die Teilung erfolgt mit genügend großer Genauigkeit. In analoger Weise werden Ringe mit 1½ Tropfen hergestellt, indem man 3 Tropfen auf zwei Filter aufbringt und auswäscht.

Die folgende Tabelle 3 gibt einige Beispiele an:

Tabelle 3. Eisen

Nr.	Entsprechend Standard bei Probetropfenzahl							Konzentration in mg/ml	
	½	1	1½	2	3	4	5	ermittelt	vorhanden
1		2		4,5	8			0,241	0,23
2	3	5	7					0,50	0,46
3		2		5		9		0,228	0,21
4	1,5	4		9				0,41	0,43
5	1	3,5		8				0.35	0,32
6		1			2		4	0,08	0,09

Die Durchführung einer solchen tüpfelkolorimetrischen Bestimmung mit Hilfe der Ringofentechnik nimmt nicht mehr als etwa 10 Minuten in Anspruch. Die Mengen an Probelösung, die benötigt werden, lassen sich aus der Tabelle leicht ersehen (1 Tropfen = 1,5 μl); der feste Probenanteil beträgt etwa 2 μg pro Analyse. Man beachte, daß die Schätzungen der Intensität und der Proberinge — also der Vergleich mit der Standardskala nur sehr angenähert erfolgen muß. (Ganze Zahlen.)

In gleicher Weise wurden Bestimmungsmethoden für Nickel (mit Dimethylglyoxim), für Kobalt (mit α-Nitroso-β-Naphthol) und für Kupfer (Fällung als Sulfid, Umwandlung in Silbersulfid durch Baden in 1%iger Silbernitratlösung) ausgearbeitet. Ohne Zweifel wird sich diese Methode auch zur Analyse anderer Ionen eignen.

In den meisten Fällen ist es nicht nötig, störende Ionen gesondert zu

entfernen, da die Ringofenmethodik die Möglichkeit bietet, dies auf bequeme Weise auf dem Papier selbst zu tun:

1. Durch Fixierung im ursprünglichen Tüpfelfleck.

2. Durch Herauslösen störender Ionen aus dem bereits entwickelten Ring.

In jenen Fällen aber, wo das störende Ion in übergroßer Konzentration — viel höher als die des zu bestimmenden Ions — in der Lösung vorhanden ist und es daher geboten erscheint, dieses vorher zu entfernen, kann dies mit Hilfe mikroanalytischer Methoden in einfacher Weise geschehen.

Es ist selbstverständlich, daß mit den hier geschilderten Anwendungsbeispielen die Möglichkeiten der Ringofenmethode keineswegs erschöpft sind. Auf qualitativem Gebiet ist es nun möglich, für spezielle Zwecke individuelle Analysengänge auszuarbeiten. Aber nicht nur für anorganische Substanzen, sondern auch zur Untersuchung organischer Stoffe müßte sich diese Technik heranziehen lassen.

Die weitere Entwicklung der quantitativen Anwendungen wird in erster Linie darin bestehen, andere Kationen und Anionen der bequemen Bestimmung zugänglich zu machen und für spezielle Zwecke praktische Verfahren zu entwickeln.

Zusammenfassung

Der Ringofen, ein Heizblock, der in der Mitte eine Bohrung trägt, dient dazu, die in einem auf Papier fixierten Niederschlag enthaltenen löslichen Anteile auszuwaschen und in einer schmalen Ringzone zu konzentrieren.

Zur Fällung mit gasförmigen Reagenzien in einem Probetropfen auf Papier dient eine Glasapparatur: Das Reagens wird durch das Filter hindurchgesaugt, wodurch die Fällung sehr rasch und quantitativ erfolgt.

Da nach dem Auswaschen der löslichen Anteile zwischen dem in der Mitte zurückbleibenden Niederschlag und dem Ring eine freie Zone liegt, kann der Niederschlag mittels eines Locheisens ausgestanzt werden. Die auf dem kleinen Filterpapierscheibchen befindlichen Substanzen können nach entsprechender Vorbehandlung weiter in Gruppen aufgeteilt werden. So ist es möglich, die in einem Probetropfen vorhandenen Substanzen in mehrere Gruppen zu teilen und zu identifizieren.

Die Ringofenmethode ermöglicht auch die Durchführung semiquantitativer Analysen. Dazu sind nur etwa 2 μg d.s zu bestimmenden Ions nötig.

Summary

The ring furnace, a heating block, which carries an aperture in its center, serves for the washing of soluble materials from a precipitate fixed on filter paper and to concentrate them in a narrow zone.

A glass device serves for the precipitation with gaseous reagents in a

test drop on paper. The reagent is sucked through the filter and the precipitation is very fast and quantitative.

Since a free zone lies between the precipitate left in the center and the ring after the soluble materials have been washed out, the precipitate can be cut out with a punch. The substances on the small paper disk can be separated into still other groups after appropriate preliminary treatment. Consequently it is possible to divide the materials present in a single drop of test solution into several groups and to identify them.

The ring furnace method further makes it possible to conduct semi-quantitative analyses. These require only about 2 μg of the ion to be determined.

Résumé

Le four annulaire est un bloc chauffant au milieu duquel est percé un trou et qui permet de laver les parties solubles d'un précipité fixé sur un papier et de les concentrer dans une petite zone annulaire. On emploie un appareil de verre pour effectuer une précipitation à l'aide de réactifs gazeux dans une prise d'essai d'une goutte déposée sur papier; le réactif est aspiré à travers le filtre de sorte que la précipitation se produit très rapidement et quantitativement.

Il reste un espace libre entre l'anneau obtenu après lavage des parties solubles et le précipité subsistant dans la zone centrale de sorte qu'il est possible de le séparer à l'aide d'un emporte-pièces. Les substances qui se trouvent sur la petite feuille de papier peuvent être en outre séparées par groupes après un traitement préalable approprié. Il est ainsi possible de séparer et d'identifier les substances présentes dans une prise d'essai d'une goutte.

La méthode du four annulaire permet également d'effectuer des analyses semi quantitatives. A cet effet, il suffit d'environ 2 μg de l'ion à déterminer.

Diskussion

H. *W. Prodinger* (Wien): Wie weit ist es möglich, mit Ihrer Methode Spuren nachzuweisen, z. B. also 3% eines Metalls neben 90% eines anderen?

H. *H. Weisz:* Wenn das in geringer Menge vorliegende Element und der Hauptbestandteil in *einen* Ring gelangen, dann dürfte es schwierig sein. Ich glaube aber, es müßte sich in den meisten Fällen ein Weg finden lassen, um die Hauptmenge in der Mitte festzuhalten. Wenn dies möglich ist, damit also für das in der Hauptmenge vorhandene Ion eine Abtrennungsmöglichkeit besteht, die einigermaßen quantitativ verläuft, sehe ich keine Schwierigkeiten, sofern man es nicht vorzieht, das störende Ion von vornherein zu entfernen. Ich selbst habe mit Spurensuche keine ausreichende Erfahrung, aber ich bin darüber informiert, daß gerade diese Frage im letzten Jahr in England sehr eingehend untersucht wurde.

H. *W. Prodinger:* Ich könnte mir vorstellen, daß eine Kombination der von Schleicher ausgearbeiteten Schnellmethode nach *Charlot* mit Ihrer Ringofenmethode in solchen Fällen recht erfolgreich sein könnte.

H. *G. Skalos* (Athen): Ich möchte fragen, welches Papier Sie verwenden?

H. *H. Weisz:* Schleicher & Schüll, Blauband und Weißband 589/23.

H. *G. Skalos:* Wie können Sie die Empfindlichkeitssteigerung Ihrer Methode gegenüber der klassischen Tüpfelanalyse errechnen?

H. *H. Weisz:* Wenn die in einem Probetropfen vorhandene Menge eines Ions für die Durchführung einer — wie Sie sagen — klassischen Tüpfelanalyse

hinreicht, dann läßt sich auch nach dem Auswaschen dieses Tropfens in eine Ringzone in einem nur aliquoten Teil der Nachweis führen. Zwar kann nicht die Erfassungsgrenze verbessert werden, die eine Eigenschaft des Reagens und nicht der Methode ist, wohl aber kann man die Erkennungsmöglichkeit verbessern, da nun mit einem Tropfen, der früher für nur eine Reaktion gedient hat, durch bloßes Auswaschen in den Ring 10 verschiedene Nachweise möglich sind.

Literatur

[1] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 140.
[2] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 376.
[3] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 460.
[4] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 785.
[5] Chem. Eng. News **1954**, 3770.
[6] *H. Weisz*, Chem. Age **1954**, 1039.
[7] *H. Weisz*, J. Chem. Education **32**, 70 (1955).
[8] *F. Pavelka*, Microanalisi, Vol. I. Inorganica Qualitativa. Firenze: Cya. 1954. S. 28—30, 46—47, 336, 343—347.

Nagoya University, Nagoya, Japan

Microchemical Detection of Several Elements Using Ion-Exchange Resin

By

Hidétaké Kakihana*

(Received April 4, 1955)

Introduction

Ion-exchange resins are effective media in which to carry out chemical tests for micro-quantities of elements, for two reasons: (1) The concentration of ions in the ion-exchange resin is, in general, much higher than that in the solution, so that ions can be concentrated in the resin from very dilute solutions, and the sensitivity of the test is therefore increased. (2) By the choice of a suitable resin by control of the p_H in and outside the resin, and by the use of a special resin impregnated with a reagent which is specific or selective for the ion in question, it is possible to exclude interfering substances. Thus the selectivity of the test is increased.

The author and his colleagues have recently made several investigations in this field. Some of these investigations, especially those using colourless or slightly yellow anion-exchange resins as media for chemical tests, will be described below.

General Procedure

The method of testing is extremely simple and does not require any special apparatus. Two different procedures are possible.

(1) A drop** (or a few drops) of sample solution is transfered to the spot plate by means of a capillary pipette, a few particles*** of anion-exchange resin are added (using tweezers or a glass rod), mixed and left for a few minutes and then a drop (or a few drops) of suitable reagent solution

---

* Present Address: Royal Institute of Technology, Stockholm 70, Sweden.

** 0.02 ml or 0.03 ml.

*** The size of the particle is about 30-mesh of Tyler's normal sieve.

is added and mixed. The change in colour of the resin particles and the surrounding solution is observed with the aid of a magnifying glass.

(2) A drop (or a few drops) of sample solution is transfered to the spot plate by means of a capillary pipette, and a few particles of anion-exchange resin, previously impregnated with suitable reagent, are added and mixed. The change in colour of the resin particles is observed with the aid of a magnifying glass.

In both procedures, if necessary, a drop (or a few drops) of acid, alkali or buffer solution is added. Interfering cations can be removed by adding suitable amount of powdered cation-exchange resin just before adding the particles of anion-exchange resin.

Detection of Microgram Amounts of Cobalt Using Ammonium Thiocyanate[1]

Using procedure (I) a sensitive and definite confirmatory test for cobalt (II) can be carried out. The sample solution may be neutral or

Table I. Limit of Identification

No.	Amount of Co(II) (γg in 0.02 ml)	Time after mixing	Results											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.	0.016	60 min.	−	−	−	−	−	−	−	−	−	±	−	−
	0.016	1 day	±	±	−	±	+	+	−	+	±	+	±	+
2.	0.16	2 min.	±	±	±	−	±	−	±	±	±	±	−	−
	0.16	10 min.	+	±	+	±	+	+	±	+	±	+	±	−
	0.16	60 min.	+	+	+	±	+	+	±	+	+	+	+	+
3.	1.6	0.5-1 min.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1.6	10 min.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Table II. Influence of Other Substances in the Test for Cobalt

Substance	Amount of Substance	Limit of Identification for Cobalt μg	Limiting proportion	Note
Fe^{3+}	700 μg	0.32	$1 : 2.2 \times 10^3$	+ KF (excess)
Ni^{2+}	320 μg	0.32	$1 : 10^3$	
Cu^{2+}	1 mg	0.5	$1 : 2 \times 10^3$	+ KI, + $Na_2S_2O_3$
Mn^{2+}	1 mg	0.2	$1 : 5 \times 10^3$	
Cr^{3+}	400 μg	0.32	$1 : 1.3 \times 10^3$	
UO_2^{2+}	700 μg	1.6	$1 : 4.5 \times 10^2$	
OH^-, CN^-..	excess	0.16		+ 1 N HCl (excess)
F^-, I^-, $S_2O_3^{2-}$	excess	0.16		
A	excess	0.16		
B	excess	0.16		

A: HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 and $HClO_4$.
B: acetic, oxalic, tartaric, and citric acid.

acid. The RCl form of an anion-exchange resin with high or medium cross-linking, e. g. Dowex 1 X-10, -8, -6 or Amberlite IRA-410, -400 may be used. The particles of these anion-exchange resins have a light yellow colour when they are immersed in a drop of sample solution. A sky blue colour appears at the surface of each particle of the resin within ten minutes after adding a drop of 1 M ammonium thiocyanate solution, if 0.16 μg of cobalt is present in a drop of sample solution, as shown in Table I. Thus the limit of identification of cobalt is 0.16 μg and its limiting concentration is $1 : 1.3 \times 10^5$. The limiting proportions are listed in Table II.

Detection of Microgram Amounts of Chromium Using Hydrogen Peroxide[2]

Procedure (I) can also be used effectively in this case. The sample solution must be acidic, and the most suitable acidity is 1 N in sulphuric acid or acetic acid. The degree of cross-linking of resin is not important; thus we can use a resin with low, medium or high cross-linking, though the first seems to be a little better than others because it is easier to observe. Therefore the RCl form of Amberlite IRA-411 or Dowex 1 X-1 or -2 is preferable as the medium for the test. The particles of these resins are colourless or very slight yellow when they are immersed in a drop of sample solution. A few minutes after adding a drop of 1% hydrogen peroxide solution to a dichromate solution, the particles become grey to violet-blue in colour, depending on the amount of dichromate ion present. The limit of identification is 0.3 μg and the limiting concentration is $1 : 1 \times 10^5$. The influence of other substances which may be present and their limiting proportions are listed in Table III. If the

Table III. Influence of Other Substances in the Test for Chromium

Substance	Amount of Substance	Limit of Identification for Chromium	Limiting proportion
Fe^{2+} or Fe^{3+}	430 μg	0.25	$1 : 1.8 \times 10^3$
Ni^{2+}	2.3 mg	0.64	$1 : 3.6 \times 10^3$
Co^{2+}	2.7 mg	0.63	$1 : 4.4 \times 10^3$
Cu^{2+}	1.4 mg	0.63	$1 : 2.2 \times 10^3$
Mn^{2+}	excess	0.3	
UO_2^{2+}	910 μg	0.62	$1 : 1.5 \times 10^3$

sample solution contains chromium as Cr^{3+}, it must first be oxidized by heating with a drop of a saturated solution of potassium permanganate. The excess of the oxidizing solution is fortunately decolorized by adding a drop of hydrogen peroxide. In this case the limit of identification is 0.3 μg and the limiting concentration is $1 : 6.7 \times 10^4$.

Detection of Microgram Amounts of Germanium Using Hematoxylin.

Either procedure (I)[3] or (II)[4] can be used for the confirmatory test for germanium (IV). However, as procedure (II) is easier than procedure (I), and gives more definite results, the test using procedure (II) will be described. The sample solution must be acidic. A concentration of 0.1 N in hydrochloric acid solution is most suitable, altough any acidity in the range of 0.02 to 1 N hydrochloric acid may be used. An anion-exchange resin with low cross-linking, e. g. Dowex 1 X-1, -2 or Amberlite IRA-411, should be used, because hematoxylin is not readily adsorbed by a resin with high cross-linking. Hematoxylin solution is prepared by dissolving 0.1 g of hematoxylin in 5 ml of 95% alcohol and adding 20 ml of water and 25 ml of 0.1 N hydrochloric acid. A small amount of the RCl form of the anion-exchange resin is added to this hematoxylin solution, shaken and stored in a stoppered bottle. In a few hours the particles of the resin are impregnated with hematoxylin and become bright yellow. A few particles are transfered to a filter paper in order to adsorb the liquid. The dried resin particles are added to a drop of sample solution. A brown to red-violet colour appears according to the content of germanium. The limit of identification is remarkably low, namely 0.005 μg, and the limiting concentration is $1 : 6 \times 10^6$. The limiting proportions of other ions, except for Fe(III), Bi(IV), Sb(III) and Sn(IV) which interfere severely in this test, are listed in Table IV. The interfering ions Fe(III) and Bi(III) can be removed by adding a suitable amount of a finely

Table IV. Influence of Other Substances on the Test for Germanium

Substance	Amount of Substance	Limit of Identification for Germanium μg	Limiting proportion
As	300 μg	0.005	$1 : 6 \times 10^4$
Al	300 μg	0.01	$1 : 3 \times 10^4$
	2 mg	0.2	$1 : 10^4$
Cu	300 μg	0.01	$1 : 3 \times 10^4$
	2 mg	0.2	$1 : 10^4$
Zn	300 μg	0.005	$1 : 6 \times 10^4$
	2 mg	0.04	$1 : 5 \times 10^4$
Cd	300 μg	0.01	$1 : 3 \times 10^4$
Pb	300 μg	0.01	$1 : 3 \times 10^4$
Mn	300 mg	0.01	$1 : 3 \times 10^4$
Ag*	300 μg	0.01	$1 : 3 \times 10^4$
	2 mg	0.04	$1 : 5 \times 10^4$
NaCl	2 mg	0.005	$1 : 4 \times 10^5$
$NaSO_4$	2 mg	0.005	$1 : 4 \times 10^5$

* The RF form of anion exchange resin must be used, because AgCl is precipitated on the surface of the RCl form of an anion-exchange resin.

powdered strongly acid cation-exchange resin with high cross-linking, (e. g. Dowex 50 X-10 -12, etc. or Amberlite IR-120), wetted with water, just before adding the particles of the anion-exchange resin impregnated with hematoxylin. This cation-exchange resin can be used also to remove Al(III), Zn(II) and Cu(II) etc. present in excess of the limiting proportion. In this case, so many H^+ ions are liberated from the cation exchange resin, that the drop of sample solution becomes too strongly acidic for the test. A new step in the procedure is therefore required; after the particles of the resin impregnated with hematoxylin are immersed in a drop of sample solution (+ cation exchange resin) for about half an hour, they should be transfered to a drop of 0.1 N hydrochloric acid solution, where the colour change should be observed. In order to remove the interfering effect of Sb(III) and Sn(IV) micro distillation is necessary.

Conclusion

It has been shown that colourless or slightly coloured ion-exchange resins may be used as a means for confirmatory spot tests. The method has the great advantage of simplicity, sensitivity and selectivity. The method is illustrated by spot tests for Co, Cr and Ge.

The author's colleagues in Japan are now investigating several other reactions, e. g. those of vanadium(V) with 8-hydroxyquinoline, aluminium with alizarin-S, and fluorine with hematoxylin.

Summary

A new method of carrying out confirmatory tests is proposed. Colourless or slightly yellow anion-exchange resins are used as media for the tests. Both sensitivity and selectivity can be increased because of the well-known properties of ion-exchange resins. Co(II) and Cr(VI) can be detected by very simple procedure; to a drop of sample solution a few particles of anion-exchange resin (RCl form) are added and after some time a drop of reagent [ammonium thiocyanate to Co(II) and hydrogen peroxide to Cr(VI)] is added. The change in colour of the particles of ion exchange resin is observed with the aid of magnifying glass. The limit of identification of sky blue colour of the cobalt complex is 0.16 μg and its limiting concentration is $1 : 1.3 \times 10^5$. The limit of identification of violet-blue colour of the Cr(VI) complex is 0.3 μg and its limiting concentration is $1 : 10^5$. Ge(IV) can also be detected easily by a slightly modified method; the particles of an anion-exchange resin with low cross linking are previously impregnated with hematoxylin solution and those yellow particles are transfered to a drop of sample solution. The limit of identification of the red-violet colour of the Ge(IV) complex is 0.005 μg and its limiting concentration is $1 : 6 \times 10^6$. Interfering substances, such as Fe^{3+} and Bi^{3+}, can be removed completely

with the aid of a cation-exchange resin which is added just before adding the particles of anion-exchange resin. The limiting proportions are also described in each case.

Zusammenfassung

Eine neue Methode für die Ausführung analytischer Nachweise wird vorgeschlagen. Hierzu werden farblose oder hellgelb gefärbte Anionenaustauscher verwendet. Die Empfindlichkeit und Selektivität läßt sich infolge der bekannten Eigenschaften von Austauscherharzen steigern. Kobalt(II) und Chrom(VI) können in einfacher Weise nachgewiesen werden; zu einem Tropfen der Probelösung gibt man wenige Körnchen des Anionenaustauschers (RCl-Form) und setzt nach einiger Zeit einen Tropfen Reagens [Ammoniumrhodanid für Kobalt(II) und Wasserstoffperoxyd für Chrom(VI)] zu. Die Farbveränderung der Ionenaustauscherpartikel wird mit einem Vergrößerungsglas beobachtet. Die Erfassungsgrenze für die himmelblaue Farbe des Kobalt(II)komplexes beträgt 0,16 μg, die Grenzkonzentration $1 : 1{,}3 \cdot 10^5$. Die Erfassungsgrenze für die violettblaue Farbe des Chrom(VI)-komplexes 0,3 μg, die Grenzkonzentration $1 : 10^5$. Germanium(IV) läßt sich ebenso leicht nach einer etwas abgeänderten Methode nachweisen; die Teilchen eines Anionenaustauscherharzes mit geringer Kettenverzweigung werden zunächst mit einer Hämatoxylinlösung imprägniert, dann bringt man diese gelb gefärbten Körnchen zu einem Tropfen der Probelösung. Die Erfassungsgrenze für die rotviolette Farbe des Germanium(IV)komplexes beträgt 0,005 μg, die Grenzkonzentration $1 : 6 \cdot 10^6$. Störende Substanzen, wie Eisen(III) und Wismut(III), können mit Hilfe eines Kationenaustauschers, den man unmittelbar vor dem Anionenaustauscher zusetzt, vollständig entfernt werden. Die Grenzverhältnisse werden für jeden dieser Nachweise angegeben.

Résumé

L'auteur propose une nouvelle méthode permettant d'effectuer des tests de confirmation. A cet effet, on emploie des résines échangeuses d'anions incolores ou légèrement jaunâtres. Les propriétés bien connues des résines échangeuses d'ions permettent d'obtenir une sensibilité et une sélectivité accrues. Le cobalt(II) et le chrome(VI) peuvent être décelés de façon très simple: à une goutte de la solution à étudier on ajoute quelques particules de résine échangeuse d'anion (de forme RCl) puis, après un certain temps, une goutte de réactif (thiocyanate d'ammonium dans le cas du cobalt II et eau oxygénée dans le cas du chrome VI). On observe à l'aide d'une loupe le changement de coloration des particules de la résine échangeuse d'ions. Pour le bleu ciel du cobalt, la limite d'identification est 0,16 μg et la concentration limite $1 : 3 \times 10^5$. Pour le complexe bleu violacé du chrome(VI) elle est de 0,3 μg et la concentration limite $1 : 10^5$. A l'aide d'une légère modification de la méthode il devient également possible de déceler Ge(IV): les particules d'une résine échangeuse d'anions à chaîne peu ramifiée sont préalablement imprégnées d'une solution d'hématoxyline; elles ont alors une coloration jaune et sont introduites dans une goutte de solution à étudier. La coloration rouge violacé du complexe de Ge(IV) permet d'atteindre une limite d'identification de 0,005 μg et une concentration limite d'identification de 0,005 μg et une concentration limite de $1 : 6 \times 10^6$. Les substances gênantes telles que Fe^{3+} ou Bi^{3+} peuvent être éliminées complètement à l'aide d'une résine échangeuse de cations que l'on introduit immédiatement avant l'addition

des particules de la résine échangeuse d'anions. Les proportions limites sont également indiquées dans chaque cas.

References

[1] *M. Fujimoto*, Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 48 (1954).
[2] *M. Fujimoto*, Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 347 (1954).
[3] *H. Kakihana* and *T. Murase*, J. Chem. Soc. Japan **75**, 907 (1954).
[4] *H. Kakikana*, *Y. Mori* and *K. Yaprasaki*, J. Chem. Soc. Japan **76**, 215 (1955).

Laboratorium voor Analytische Chemie, Rijksuniversiteit Gent

Séparation du Niobium et du Tantale par chromatographie sur papier*

Par

E. Bruninx, J. Eeckhout et J. Gillis

Avec 6 figures

(Reçu le 16 mars 1955)

I — Objet de la recherche

De toutes les méthodes proposées pour la séparation du mélange Nb-Ta, seulement trois ont été retenues. La première est celle de *Marignac*[1] basée sur la cristallisation fractionnée des complexes fluorhydriques; la seconde a été décrite par *Schoeller*[2] et emploie le tannin comme réactif pour réaliser une précipitation sélective; la troisième méthode, la plus récente, est basée sur la séparation chromatographique des deux éléments. Cette séparation a été réalisée sur Dowex 2 comme échangeur d'ions par *Krauss* et *Moore*[3], *Huffman*[4] et *Speecke*[5]. Les premiers auteurs ont employé une solution de complexes fluorhydriques et un mélange acide fluorhydrique — acide chlorhydrique comme éluant, le dernier, des oxalates complexes avec un mélange $H_2C_2O_4 + HCl$ comme éluant. *Burstall*[6] et collaborateurs ont fait usage de cellulose et d'un solvant organique pour réaliser la séparation des complexes fluorhydriques.

Nous nous sommes proposés de mettre au point une séparation chromatographique sur papier en utilisant les complexes oxaliques du Nb et du Ta.

Nos expériences étant terminées, nous avons pris connaissance d'un travail de *Mercer* et *Welles*[7] qui ont réalisé la séparation des deux éléments sous forme de complexes fluorhydriques par chromatographie sur cellulose en colonnes.

---

* Recherches exécutées sous les auspices de l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.

II — Conditions expérimentales

a) Préparation des complexes oxaliques

Les oxalates ont été préparés à partir des pentoxides Nb_2O_5 et Ta_2O_5, spectrographiquement purs. L'attaque des oxides a été faite par fusion avec un excès de bisulfate de potassium. Si la masse fondue n'est pas claire, on laisse refroidir, ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et on chauffe jusqu'à dissolution complète. On laisse refroidir et à la masse solidifiée on ajoute une solution bouillante d'acide oxalique. On chauffe jusqu'à dissolution complète. On ajoute ensuite de l'ammoniaque concentrée afin de précipiter les hydroxydes de Nb et de Ta. Immédiatement après, le précipité est centrifugé et lavé deux fois avec de l'eau distillée. L'eau de lavage doit être claire. Les hydroxydes lavés sont mis en solution au moyen d'une solution chaude d'acide oxalique de concentration connue.

b) Contrôle de la séparation

Aucune réaction chimique n'est assez spécifique pour identifier l'un de ces éléments à côté de quantités notables de l'autre. Aussi l'efficacité de la séparation a été contrôlée presque exclusivement par voie radiochimique au moyen des isotopes ^{95}Nb et ^{182}Ta. La solution des isotopes a été préparée de la même façon que la solution des éléments non radioactifs. A défaut de ^{95}Nb nous avons détecté cet élément dans certaines expériences au moyen de la réaction colorimétrique au pyrogallol en milieu légèrement alcalin ou neutre.

Le ^{95}Nb est un émetteur β et γ: $E_\beta = 0{,}15$ Mev
$E_\gamma = 0{,}80$ Mev

Le ^{182}Ta est également un émetteur β et γ: $E_\beta = 0{,}4—1{,}0$ Mev
$E_\gamma = 0{,}2—1{,}1$ Mev

Le détecteur dont nous disposions ne permettant pas de mesurer séparément les radiations émises par les deux éléments dans un même échantillon, nous avons établi toujours deux expériences en parallèle:

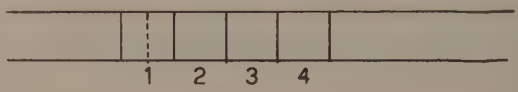


Fig. 1

dans l'une nous ajoutons une certaine quantité de l'isotope ^{95}Nb, dans l'autre une quantité de l'isotope ^{182}Ta.

Après élution et séchage du chromatogramme, on découpe la bande de papier en pièces d'un centimètre de longueur et on mesure l'activité de chacun des éléments ainsi obtenus — fig. 1.

Portant les activités mesurées en ordonnée en fonction du numéro de l'élément correspondant nous obtenons une courbe représentant la répartition de l'élément considéré le long du papier. La superposition des deux courbes permet de dresser le diagramme de la séparation obtenue, si l'on admet que l'élution de l'un des éléments n'est pas influencée par la présence de l'autre.

Dans les tableaux et figures ci-dessous les valeurs des activités mesurées sont exprimées en coups/min, corrigées pour fond.

c) Mode opératoire

Dans toutes les expériences nous avons employé le papier Whatman No 1. En raison des quantités très petites de Nb et de Ta employées, la largeur des bandes de papier a été réduite à 1 cm. La longueur était de 25 cm.

Un très petit volume (5 à 10 μl) de la solution de Nb(Ta) contenant de 10 à 25 μg de chacun des oxydes, et à laquelle on a ajouté une petite quantité de l'isotope radioactif, est porté sur la bande de papier à 3,5 cm du bord, un trait indiquant la position initiale.

Fig. 2

La bande repliée sur une baguette de verre à 2 cm du bord est pendue dans un vase de Pétri renfermant la solution éluante, et l'ensemble est placé dans un cylindre fermé, saturé de la vapeur de la même solution placée dans le fond (fig. 2). On procède donc par élution descendante.

Après un certain temps, lorsque le chromatogramme est suffisamment développé, on enlève le papier du cylindre, on le sèche à l'infra-rouge, et on détermine la position du Nb(Ta) par détection radiochimique.

Dans certaines expériences nous avons déterminé également le rapport des fronts, non seulement pour le centre de la bande mais aussi pour les extrémités.

III — Description des différentes expériences

Dans un but d'orientation nous avons essayé différents groupes d'éluants organiques: alcools, cétones, acides. Nous résumons ci-dessous les différents mélanges employés. La composition est exprimée en volumes %.

1. 90% $CH_3(CH_2)_3OH$ + 10% HCl 11 M.
2. 95% HCOOH + 5% $CH_3(CH_2)_3OH$.
3. 50% HCOOH + 50% $CH_3CH_2CH_2COOH$.
4. 50% $CH_3CH_2CH_2COOH$ + 50% HCl 11 M.
5. 90% $CH_3COC_2H_5$ + 10% HCl 11 M.
6. 50% dioxane + 25% $(COOH)_2$ (sat.) + 25% $CH_3(CH_2)_3OH$.

7. 90% CH_3COCH_3 + 10% HCl 11 M.
8. 90% CH_3COCH_3 + 10% $(COOH)_2$ (sat.).

Parmi tous ces mélanges nous n'avons retenu que le n° 1 et le n° 5. Ces deux éluants ont été soumis à un examen plus approfondi.

a) Séparation avec le mélange $CH_3(CH_2)_3OH$—HCl

Dans les essais préliminaires l'élution au moyen d'un mélange butanol — HCl avait donné lieu à un bande assez élargie pour le Nb et deux bandes pour le Ta, l'une coïncidant avec celle du Nb, l'autre étant fortement avancée par rapport à la première. La présence de deux maxima pour le Ta semble indiquer que dans les conditions employées cet élément existerait sous forme de deux complexes de stabilité différente. Nous avions espéré réussir à déprimer le premier maximum en faveur du second, et obtenir de cette façon une séparation de deux éléments, en règlant le p_H de la solution éluante. Dans ce but nous avons essayé 6 mélanges différents — à rapport constant butanol 90: HCl 10, la concentration moléculaire de l'acide chlorhydrique employé variant de 11 à 5. Les résultats ont été peu encourageants. Nous avons pu constater qu'en fonction de l'acidité décroissante, l'élution des 2 éléments devient de plus en plus difficile. Aussi avec le dernier mélange (conc. HCl · 5 M) le Nb n'est plus du tout élué, tandis que le second maximum du Ta ne représente plus que 15% de la quantité totale, comparé à 50% pour le premier mélange.

Les résultats obtenus pour les deux mélanges extrêmes sont résumés dans le tableau 1 et représentés dans les fig. 3*a* et 3*b*.

Tableau I.
Activité mésurée le long de la bande en coups/min

No.	90% Butanol + 10% HCl · 11 M		90% Butanol + 10% HCl · 5 M	
	Nb	Ta	Nb	Ta
1	210	670	438	1099
2	223	266	231	318
3	184	30	55	11
4	122	29	36	11
5	62	20	31	7
6	42	27	28	2
7	24	20	17	10
8	32	32	7	14
9	20	26	4	20
10	9	65	16	75
11	9	131	6	176
12	12	375	—	59
13	1	438	1	0
14	15		2	0

L'augmentation du pourcentage de l'acide chlorhydrique dans le mélange aurait pu donner de meilleurs résultats. Etant limité de ce

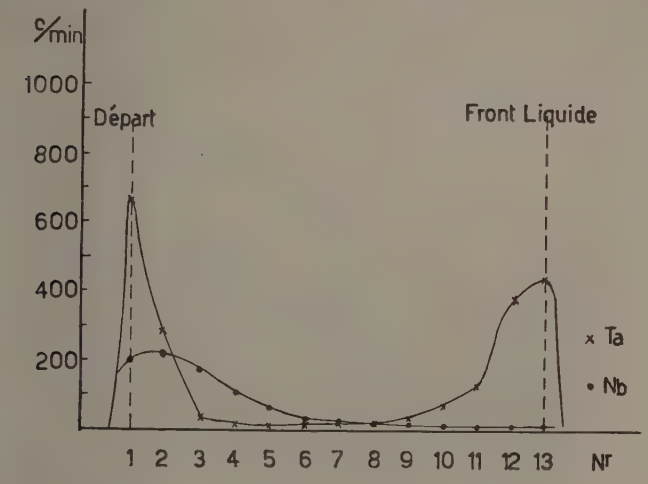


Fig. 3a. BuOH 90% + HCl 11 M 10%

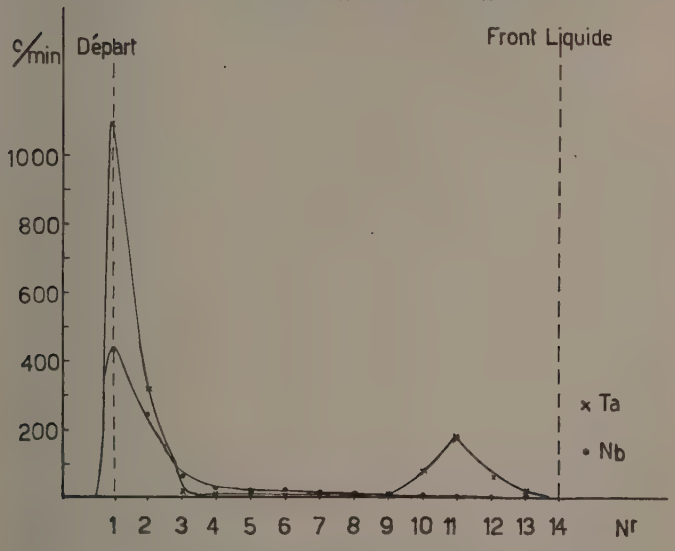


Fig. 3b. BuOH 90% + HCl 5 M 10%

côte par la solubilité de l'HCl dans le butanol, nous avons dû abandonner ce mélange.

b) Séparation avec le mélange $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$—HCl.

Avec cet éluant une première série d'expériences a été établie dans laquelle la variation de l'acidité a été obtenue en diminuant progressivement, de 11 M. à 5 M, la molarité de l'HCl, ajouté à la méthyl-éthyl-cétone (M. E. C.) dans un rapport constant de 10 : 90.

Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus avec le butanol. Cependant avec la méthyl-éthyl-cétone c'est plutôt le Ta qui est peu élué, tandis qu'on obtient deux maxima pour le Nb, l'un coïncidant avec celui du Ta, l'autre étant fortement déplacé. En diminuant l'acidité du mélange l'élution devient de plus en plus faible. Le second maximum du Nb disparaît peu à peu et pour les derniers mélanges on n'obtient plus qu'une bande élargie près du point de départ, tandis que le Ta reste sur place à une petite quantité près, répartie sur une surface très large.

Les résultats pour les deux cas extrêmes sont résumés dans le tableau II et représentés dans les fig. 4*a* et 4*b*.

Nous avons pu constater, qu'en augmentant la proportion d'HCl dans le mélange, l'élution du Ta devient de plus en plus faible, tandis que la première bande du Nb disparaît en faveur de la seconde, causant ainsi une séparation de plus en plus satisfaisante. Le meilleur résultat a été obtenu avec le mélange suivant: 75% M. E. C. + 25% HCl 10 M.

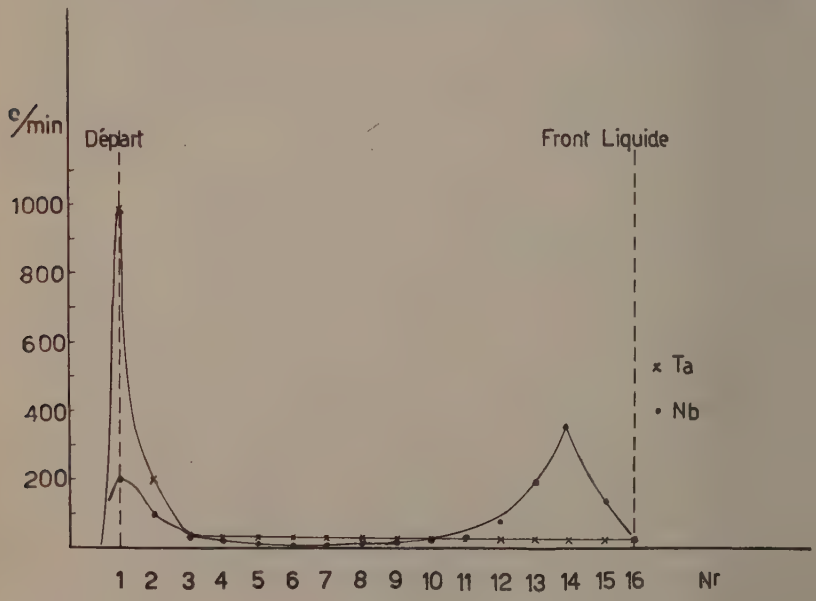


Fig. 4a. M. E. C. 90% + HCl 11 M 10%

Tableau II. Activité mésurée le long de la bande en coups/min

No.	90% M. E. C. + 10% HCl 11 M		90% M. E. C. + 10% HCl 5 M	
	Nb	Ta	Nb	Ta
1	214	1569	102	1581
2	83	350	170	302
3	14	29	230	29
4	20	26	119	27
5	2	27	74	31
6	17	28	49	36
7	9	26	30	50
8	10	26	15	51
9	117	26	19	41
10	25	23	24	12
11	32	27	25	8
12	62	25	11	2
13	190	23	4	—
14	357	21	9	—
15	137	17		2
16	13	20		
17	12	29		

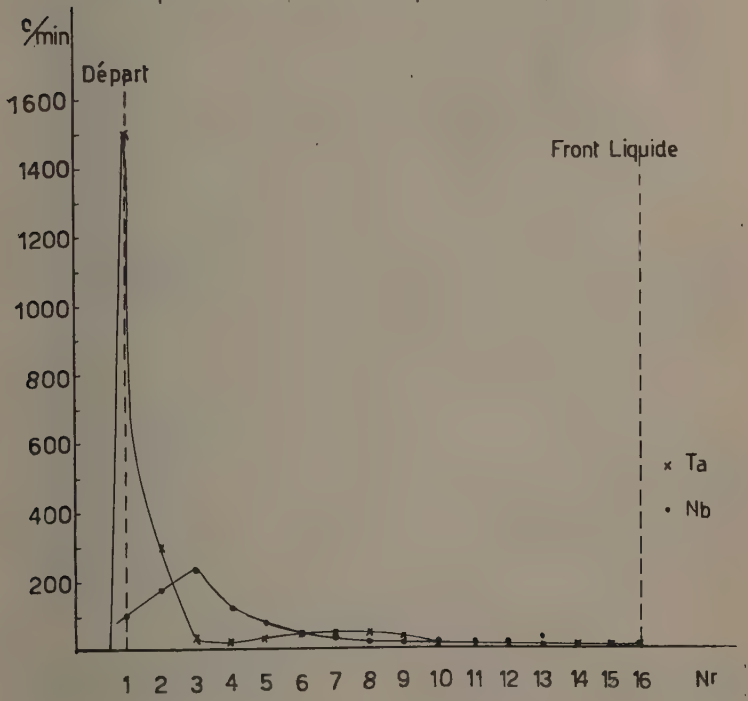


Fig. 4b. M. E. C. 90% + HCl 5 M 10%

Le résultat a été représenté dans la fig. 5.

Nous pouvons constater une séparation nette des deux bandes uniques de Ta et de Nb, obtenues avec ce mélange.

Par voie radiochimique nous avons pu déterminer que le Nb retenu

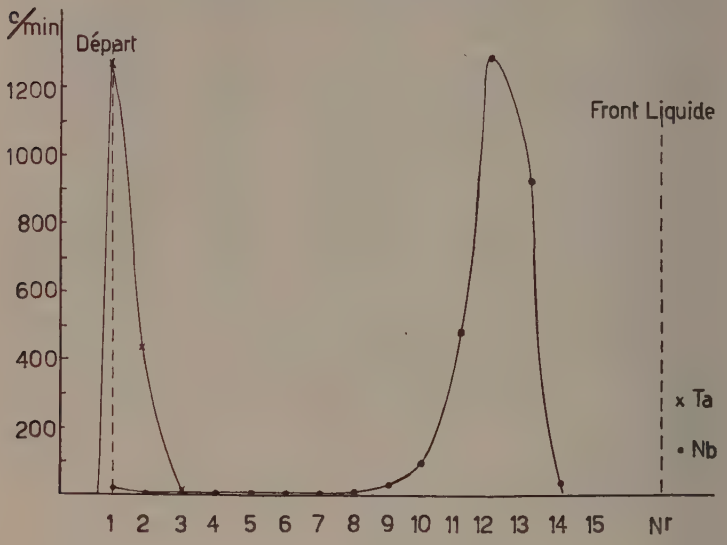


Fig. 5. M. E. C. 75% + HCl 10 M 25%

dans la bande du Ta était de l'ordre de 1%; d'autre part pour le Ta, migrant avec le Nb, la teneur était inférieure à 0,5%, la quantité totale de Ta restant pratiquement sur place.

Pour le rapport des fronts, R_f, nous avons mesuré

Ta: 0,11 (0—0,22)
Nb: 0,78 (0,70—0,86).

Dans une seconde série d'expériences nous avons augmenté la proportion d'HCl dans le mélange, passant de 10 à 15 — 20 — 25 et 30%, et pour chaque proportion nous avons laissé varier la concentration molaire de l'HCl employé.

Quelques essais séparés ont montré que la présence d'acide oxalique dans le mélange éluant diminue l'efficacité de la séparation.

c) Séparation du Nb et du Ta, du Fe et du Ti

Avec le même mélange: 75% M. E. C. + 25% HCl 10 M, ayant donné les meilleurs résultats, nous avons essayé la séparation du Nb, du Ta et des éléments Fe et Ti qui les accompagnent ordinairement.

Dans le but d'établir des conditions identiques les oxydes du Fe et du Ti ont été traités complètement de la même façon que les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5. La quantité de Fe et de Ti ajoutée sous forme d'oxalates au mélange Nb/Ta était du même ordre de grandeur que celle de ces derniers éléments. Après élution le Ti est détecté au moyen d'une solution d'acide chromotropique à 10%, donnant une coloration rouge avec cet élément. Le Fe est détecté au moyen d'une solution de pyrogallol, donnant une coloration violette avec le Fe et une coloration jaune avec le Nb.

Le résultat obtenu est représenté dans la fig. 6. Nous remarquons que tout le Fe est concentré dans une zone très étroite donnant une valeur de $R_f = 1{,}00$. La méthode permet la séparation des éléments Ti, Nb et Fe ou des éléments Ta, Nb et Fe. On ne réussit pas à séparer le Ti du Ta.

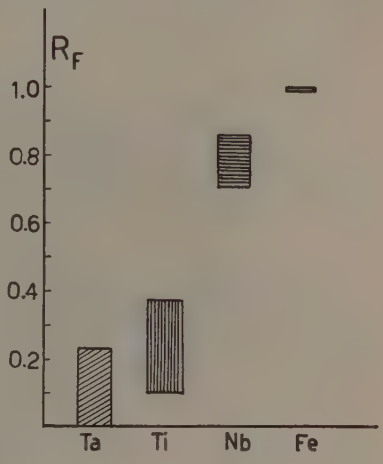


Fig. 6

d) Séparation sur colonnes

La séparation de plus grandes quantités de Nb et de Ta (50 mg) a été essayée faisant usage du même mélange éluant et d'une colonne remplie de pulpe de cellulose, mise préalablement en suspension dans l'éluant. Le mélange à séparer est adsorbé à une petite quantité de cellulose, placée ensuite au sommet de la colonne.

L'examen des différentes fractions éluées a montré que le resultat obtenu est comparable à celui obtenu sur bandes de papier pour de petites quantités. Le Nb est pratiquement retrouvé entièrement ($\nearrow 90\%$) dans les 40 premiers ml de l'éluant, tandis qu'on n'a pas pu identifier le Ta dans la fraction réunissant les 30 premiers ml.

Dans la fraction entre le 30^e et le 80^e ml nous avons pu retrouver $\pm$ 3,6% du Ta mis en œuvre. La fraction niobique obtenue en rassemblant les 60 premiers ml de l'éluant a été soumise à un examen spectrographique après évaporation à sec et calcinage.

Les résultats sont résumés dans le tableau III.

Tableau III. Pureté du Nb séparé

Rapport Nb/Ta	25/1	10/1	1/1
% Ta_2O_5	0,03	0,03	0,5

Ainsi, partant d'un mélange quelconque, on obtiendra du Nb pratiquement pur, par 2 élutions successives.

Résumé

La séparation du Nb et du Ta à l'échelle micro a été étudiée par chromatographie descendente sur papier, en employant différents éluants organiques. Une séparation très satisfaisante est obtenue en employant comme éluant un mélange de composition suivante: MeCOEt. 75% + HCl 10 M 25%. Comme valeurs R_f nous avons trouvé, pour le Ta: 0,11, pour le Nb: 0,78. Le même éluant permet la séparation des éléments Ti — Nb et Fe ou Ta — Nb — Fe. Ne sont pas séparés le Ta et le Ti. A l'échelle semi-micro, la séparation des éléments Nb/Ta est possible sur colonne de cellulose en employant le même mélange éluant. La pureté du Nb séparé, pour différents rapports initiaux Nb/Ta a été examinée spectrographiquement. Dans tous les cas deux élutions successives suffiront à obtenir une pureté dépassant 99,9%.

Zusammenfassung

Die Trennung von Niob und Tantal im Mikromaßstab durch absteigende Papierchromatographie wurde unter Anwendung verschiedener organischer Lösungsmittel versucht. Sehr befriedigende Ergebnisse wurden mit einer Mischung von 75% Methyl-Äthylketon und 25% 10-m Salzsäure erhalten. Wir erhielten folgende R_f-Werte: für Tantal 0,11, für Niob 0,78. Das gleiche Lösungsmittelgemisch eignet sich für die Trennung der Elemente Titan und Niob von Eisen oder der Elemente Tantal und Niob von Eisen. Tantal und Titan wurden nicht getrennt. Im Halbmikromaßstab ist die Trennung der Elemente Niob und Tantal in einer Zellulosesäule mit Hilfe des gleichen Lösungsmittelgemisches möglich. Die Reinheit des aus verschiedenen Mischungsverhältnissen (Nb : Ta) abgetrennten Niobs wurde auf spektographischem Wege geprüft. In jedem Falle waren zweimalige Elution hinreichend, um einen Reinheitsgrad von mehr als 99,9% zu erreichen.

Summary

The separation of niobium and tantalum on the micro scale has been studied by paper chromatography. Various organic liquids were used as eluants. A very satisfactory separation is obtained when the following mixture is used as eluant: methyl ethyl ketone (75%) + 10 *M* HCl (25%). The values of R_f found were: Ta = 0.11, Nb = 0.78. The same eluant likewise permits the separation of titanium-niobium and iron or tantalum-niobium-iron. Tantalum and titanium are not separated. On the semimicro scale it is possible to separate Nb/Ta with a cellulose column and this same eluant. The purity of the niobium obtained from various initial Nb/Ta ratios has been studied spectrographically. In every case, two successive elutions were enough to yield a purity above 99.9%.

Discussion

N. N.: Es würde mich interessieren, vom Vortragenden zu hören, ob die Anwendung der Chromatographie zur Trennung von Ta und Nb auch in

Ferrolegierungen möglich ist und mit welcher Genauigkeit z. B. in Ferroniob oder Ferrotantal.

H. *J. Eeckhout:* Nous n'avons pas fait des essaîs sur des solutions de ferroniobium et de ferrotantale, mais, à des solutions contenant du Nb et du Ta, nous avons ajouté une quantité de Fe et de Ti de même ordre de grandeur, et nous avons essayé la séparation des 4 éléments avec le même éluant qui a donné une séparation satisfaisante de Nb et de Ta. Nous avons trouvé qu'il est possible de séparer le Nb et le Fe entr'eux, ainsi que les 2 autres éléments, mais que le tantale et le titane donnent, dans les conditions que nous avons employées, deux bandes assez larges, qui coïncident partiellement. Nous n'avons pas poussé nos essais plus loin.

Littérature

[1] *C. Marignac,* Ann. chim. phys. (4) 8, 60 (1866).

[2] *W. R. Schoeller* et *A. R. Powell,* Analyst **53**, 266 (1928).

[3] *K. A. Kraus* et *G. E. Moore:* J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3855 (1949); **73**, 9, 2900 (1951).

[4] *E. H. Huffman, G. M. Idding* et *R. C. Lilly,* J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4474 (1951).

[5] *J. Gillis, J. Eeckhout, P. Cornand* et *A. Speecke,* Mededel. Kon. Vlaamse Academie voor Wetenschappen **XV**, nº 13 (1953).

[6] *F. H. Burstall, P. Swain, A. F. Williams* et *G. A. Wood,* J. Chem. Soc. London **1952**, 1497. *F. H. Burstall* et *A. F. Williams,* Analyst **77**, 983 (1952).

[7] *R. A. Mercer* et *R. A. Wells,* Analyst **79**, 339 (1954).

La chromatographie quantitative sur papier, technique typiquement microchimique

Par

A. Lacourt

Maître de Conférences à l'Université de Bruxelles

Avec 14 figures

(Reçu le 1er juin 1955)

La notoriété acquise par la *microchimie* au cours de ces dix dernières années lui vient du rôle qu'elle a joué dans le développement des sciences nucléaires. A côté de ce palmarès déja important, il faut encore signaler son intervention dans des découvertes sensationnelles telles que celles des antibiotiques, dans l'établissement des diagnostiques sur base scientifique, dans l'explication des maladies de carence des plantes et des animaux, dans l'identification et le repérage des fraudes en art, en criminologie, en pharmacie, ainsi que dans la fixation de l'âge des terrains, de leurs fossiles et celui de la terre.

Plusieurs sciences, comme la paléobiologie, la géobiochimie et la géophysique, la nucléobiologie ne seraient pas nées sans l'aide de la *microchimie*. Son intervention marque une époque dans l'histoire des sciences, partout où le rôle de petites quantités d'éléments est prédominant.

Vers la fin du 19e siècle, aucun progrès n'était plus possible dans les voies biochimiques et biologiques faute de disposer de techniques permettant de manipuler, de purifier et d'identifier (analyses qualitative et quantitative) des quantités de substances de l'ordre de quelques milligrammes comme il en était couramment isolé dans ces recherches.

Cette carence technique et l'urgente nécessité d'y mettre fin par de nouvelles mises au point fut signalée officiellement par *Frédérick Emich* vers 1899[1]. Au moment de cette déclaration, il avait lui-même suffisamment expérimenté à échelle réduite pour se rendre compte que les manipulations sur des quantités de l'ordre du mg et du μg ne sont pas possibles par simple réduction des dimensions instrumentales ou des prises; que les propriétés des corps à cette échelle deviennent relatives et parfois

très différentes de ce qui est admis couramment à l'échelle classique de travail, que des interférences insoupçonnées en chimie pratique classique prennent ici une importance prédominante, bref que les méthodes microchimiques répondent à des critères spéciaux.

La *microchimie*, pour *Emich*, n'est donc pas uniquement un travail chimique à une échelle réduite, mais bien un travail se développant sur des principes absolument différents de ceux généralement admis dans le travail classique.

Le *caractère original* et spécial du travail microchimique est mis en évidence par chacune de ses techniques lorsqu'elles sont parfaitement mises au point. Ce caractère original est trop souvent méconnu et omis, de même que l'attitude d'esprit particulière qu'il est nécessaire de posséder pour aborder la mise au point de problèmes nouveaux.

La chromatographie sur papier est l'une des techniques microchimiques fécondes, dont les principes sont établis dans cet esprit nouveau. Elle démontre par des faits la réalité de la conception d'*Emich* et la richesse apportée à la technique par l'originalité des initiatives des microchimistes.

La *chromatographie sur papier* s'est développée assez récemment (1941) à l'occasion de la séparation des acides aminés et sur la base de constatations antérieures relativement anciennes. *F. F. Runge*[2] a observé vers 1850 que les corps déposés sur le papier ou d'autres fibres, lavés par un solvant, sont entraînés à des vitesses différentes par ce dernier. C'est de ces observations tombées dans l'oubli pendant près d'un siècle que *Consden*, *Gordon* et *Martin*[3] se sont servi pour concevoir leur procédé de séparation chromatographique des acides aminés en partant de 500 microgrammes de protéines.

Cette technique a été développée de manière à être applicable à tous les cas aussi bien comme moyen de *préparation*, de *detection qualitative*, que de *dosage quantitatif* à l'échelle de travail du milligramme et du microgramme, tant pour des substances organiques que pour des substances inorganiques.

L'absence de base scientifique et le nombre croissant d'applications de la chromatographie sur papier a été un élément de perturbation dans les esprits classiques. Les uns se sont raccrochés au *partage*, d'autres à l'*adsorption*, d'autres encore à l'*echange d'ions* pour donner une apparence d'explication classique à leur technique. Il est certain à présent que ce qui se passe dans le papier en chromatographie est beaucoup plus complexe que ce que les premiers chercheurs ont entrevu et qu'il y a place pour de nombreuses études théoriques avant d'être en mesure de prévoir les conditions d'un bon chromatogramme dans un cas inconnu.

Des forces physiques et chimiques travaillent ensembles ou en compétition pour donner le résultat: le chromatogramme.

Le *papier*, les *solvants* et la *solution* déposée jouent chacun un rôle

pour obtenir ce résultat, basé essentiellement — dans le cas de séparations — sur l'établissement de *différences de vitesse de migration* entre les éléments à séparer à la surface du papier.

L'établissement de ces vitesses de migration se fait encore par approximations successives, en se basant sur des expériences antérieures et sur un nombre limité de principes plus empiriques que scientifiques. Il constitue l'essentiel d'une mise au point d'une séparation chromatographique nouvelle. Pour définir expérimentalement les facteurs d'interférence sur ces vitesses, il convient de serrer de très près les conditions expérimentales et de *comparer* aussi objectivement que possible les résultats des expériences en se servant de références bien définies. C'est dans cette attitude d'esprit constamment *comparative* que l'on trouve l'essentiel de cet état d'esprit du microchimiste. Pour lui, rien n'est absolu dans ses mesures, sinon le résultat final, sa méthode de travail n'a rien d'analytique ni de classique. Par ces critères, la chromatographie sur papier s'intègre absolument dans la microchimie.

I. Le papier filtre — agent séparateur

Sans vouloir retracer l'historique de la chromatographie sur papier, il n'est peut-être pas superflu de rappeler que les promoteurs des séparations des acides aminés[3] recherchaient un support plus homogène que le silicagel et capable de receller une très grande quantité d'eau. Le papier filtre répondait à ces exigences, et dans leur esprit, et grâce à celui-ci, le développement chromatographique des acides aminés basé sur leurs coéfficients de partage différents devait être possible. On a montré par la suite que la concordance entre le coéfficient de partage et la vitesse de migration des acides aminés dans le papier est fortuite et que les lois de l'adsorption pourraient aussi bien convenir pour expliquer cette concordance.

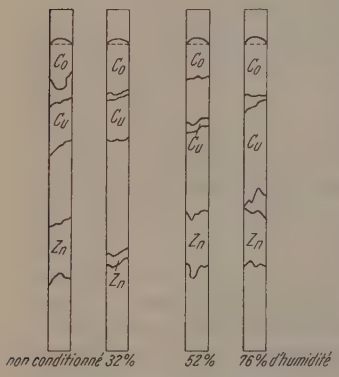


Fig. 1. Influence du conditionnement du papier sur la séparation chromatographique. S = M. E. C. distillée, D = M. E. C. placé dans la cuve pendant la saturation. C = M.E.C. humidifiée (10 µg dans 0,01 ml)

Toutefois, la nature même du papier, son hétérogénéité auraient été des obstacles à son choix comme séparateur par un chimiste classique. L'eau du papier est certainement un élément très actif dans la chromatographie et des faits expérimentaux d'observation peuvent être cités à l'appui. On a notamment observé des migrations dans le papier, après avoir noté la position du front liquide et des taches lorsque celui-ci avait été abandonné à l'air libre pendant plusieurs jours par temps humide (Fer, Titane).

Certains éléments d'autre part migrent mieux lorsque la prise est développée humide et pour certains éléments un conditionnement en un dégré donné d'humidité donne de meilleures taches et de meilleures separations. Pour le cobalt et le zinc, un papier conditionné à 52% d'humidité donne une meilleure séparation d'avec le cuivre que conditionné à 76% ou non conditionné[4]. (voir Fig. 1).

Papier conditionné à 52% d'humidité (1 cm × 25)

Cobalt	Cuivre	Zinc	10 γg
30 108	118 150	260 275	mm à partir du haut de la bandelette
Papier conditionné à 76% d'humidité (1 cm × 25)			
30—33 85—103	120—125 132—150	140—165 180—200	mm à partir du haut de la bandelette

Le cadmium, le plomb, l'uranium, le bore se comportent de façon semblable[5] selon que l'on sèche ou développe la prise humide.

Pour le tungstène, le chrome, le vanadium, le molybdène, l'aluminium et le titane, c'est l'inverse, il faut sécher la prise et travailler sur du papier conditionné au minimum d'humidité, c'est-à-dire séché sur anhydride phosphorique. Le tableau suivant donne les grandeurs des taches de ces éléments développés dans ces conditions identiques[6].

Papier conditionné 95% d'humidité ($PO4HNa_2 \cdot 12H_2O$) (1 cm × 25)

Tungstène	Chrome + Vanadium	Molybdène	10 γg
0/0/0/ 12/12/12/	23/24/28 72/70/77	109/105/127 136/136/154	mm à partir du dépôt
Papier conditionné sur anhydride phosphorique (1 cm × 25)			
0/0/0 12/12/12	24/23/28/24 63/62/62/61	114/109/117/111 143/136/144/140	mm à partir du dépôt

L'*opacité du papier* varie selon son degré d'humidité; il devient plus opaque en séchant et lorsque cette opacité est mesurée, celle-ci change au cours même de la mesure et d'autant plus, que le conditionnement est plus différent de l'état hygrométrique de l'atmosphère. Il s'agit donc de sortir le papier de la cuve de conditionnement immédiatement avant des mesurer son opacité, de manière à obtenir un maximum de reproductibilité (Fig. 2 et 3).

Etant donné le rôle de l'eau dans certaines chromatographies et le fait que le papier en recèle de grandes quantités, il est important de tenir

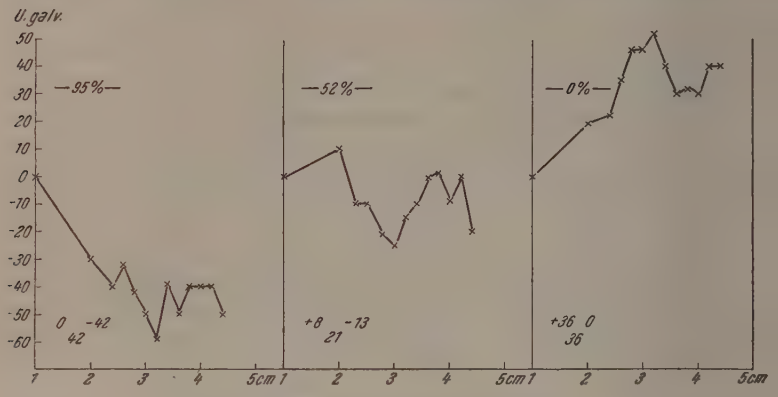


Fig. 2. Effet du conditionnement sur feuille

compte de la quantité employée au moment de la mise au point de la méthode chromatographique de séparation. C'est par exemple le cas pour la séparation cobalt/cuivre/zinc[4]. Dans cette séparation, un excès de papier

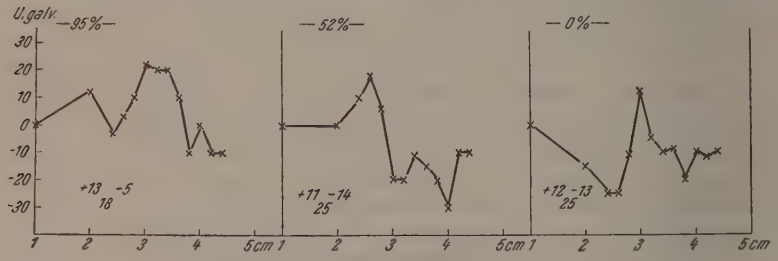


Fig. 3. Effet du conditionnement sur ruban

ou une disposition asymétrique des huit bandelettes donnent lieu à des anomalies. L'eau du papier peut hydrolyser certains produits au cours de leur chromatographie, si bien que l'on dispose là d'un moyen de mettre ces produits en évidence. C'est ainsi pour l'acétate de plomb ou d'ammoniaque. Dans ce dernier, l'ammoniaque est plus adsorbé par le papier que l'acide acétique et forme un cercle intérieur coloré en bleu par le tournesol[7].

Le *manque d'homogénéité* du papier apparaît par photométrie (Fig. 4 et 5).

Pour un même conditionnement deux bandelettes identiques taillées dans du papier en feuilles ou en ruban, montrent des différences — moins

grandes — pour les rubans. Ce fait a sa répercussion sur la localisation et la grandeur des taches chromatographiées.

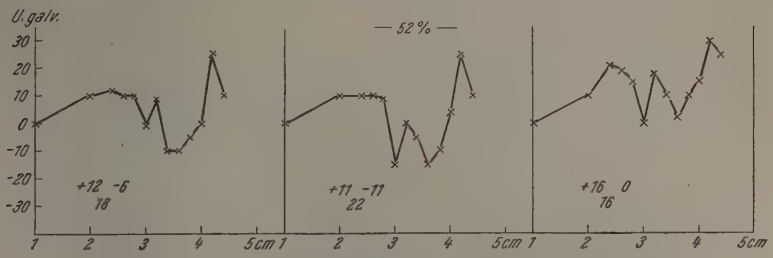


Fig. 4. Manque d'homogénéité du papier en feuilles (diagr. photométr.)

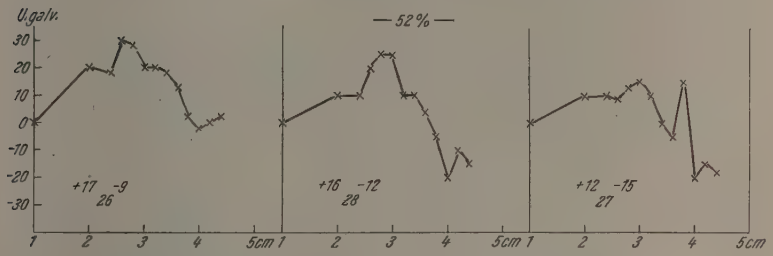


Fig. 5. Manque d'homogénéité du papier en rubans (diagr. photométr.)

Localisation et grandeur des taches de cobalt chromographié sur papier conditionné à 52% d'humidité

Concentration γg	Volume ml	Mesure des taches de Cobalt			
		sur feuilles mm	différence mm	sur rubans mm	différence mm
3	0,003	40/72 (1er j.)	32	40/65—40/66	25/26
		37/70 (2d j.)	33	40/67—40/66	27/26
				40/67—40/65	27/25
1	0,005	40/88 (1er j.)	48	40/70—40/71	30/31
		37/70	33	40/72—40/72	32/32
				40/71—40/69	31/29

Ceci montre que les taches sur rubans de papier sont plus petites et plus régulières que sur feuilles.

A côté de l'eau, le papier contient encore des matières minérales et organiques. Celles-ci créent des difficultés lorsqu'il s'agit d'identifier ou de doser l'une d'elles sur le papier dans une tache de solution. Pour que la réponse soit certaine et représente l'image exacte de l'échantillon,

compte tenu des contaminations du papier, il est nécessaire qu'intervienne cette attitude spécialement microchimique et essentiellement comparative.

Le chimiste classique doserait avec autant de précision que possible chacune des interférences. Le microchimiste cherche à préciser dans quelles limites ces erreurs interviennent d'un façon globale dans le résultat et dresse un diagramme de sensibilité avec des références connues prises dans les mêmes conditions. Tout son travail sera dès lors une comparaison avec ce diagramme de référence.

Fig. 6. Influence de la forme du papier sur la vitesse de migration et sur la forme des taches. 10 γg de chaque élément dans un volume de 0,01 ml de solution HCl 50% v/v

On peut voir plus loin que cette manière de travailler rend possible la chromatographie quantitative sur papier, au même degré d'approximation que par les méthodes classiques. Les interférences ne jouent plus aucun rôle.

Nous avons signalé plus haut la différence provoquée par l'emploi de *rubans* de papier au lieu de bandelettes taillées dans des *feuilles*.

La qualité du papier a été expérimentée pour quinze papiers différents par *G. N. Kowkabany*[8] et affecte de façon notable le R_f des acides aminés notamment.

La forme selon laquelle le papier est taillé pour la chromatographie a également son importance au point de vue de R_f et de la forme des taches. Il faut respecter une certaine proportionnalité entre la largeur du papier au dépôt et le volume de solution déposé. (Fig. 6.)

Une disproportion entraîne des déformations des taches chromatographiées surtout si elles sont développées humides. Dans toutes nos mises au point nous avons employé des bandelettes de 1 cm de large et de 20 ou 25 cm de long et des prises de 0,01 ml.

Nous ne parlerons pas des papiers traités[9] ou recouverts d'enduits car nous considérons que cela sort du cadre de la chromatographie sur papier. Tout ce qui vient d'être dit confirme bien le fait que le choix du papier comme séparateur eut été impensable par un chimiste analyste ou autre.

II. L'ordre de grandeur des quantités chromatographiées

D'après *F. Feigl* (p. 591)[7] dans les processus chromatographique sur papier ou sur colonne, il s'y constitue des associations avec les matières composant le chromatogramme, avec le solvant et le support. Les conditons d'obtention d'un bon chromatogramme dépendent donc de nom-

breuses variables et les principes conducteurs permettant de prévoir ces conditions sont difficiles à découvrir.

La concordance trouvée entre les coéfficients de partage des acides aminés développés sur papier et leur vitesse de migration a fait croire un moment que le *partage* était à la base des séparations chromatographiques sur papier. Mais le fait que des séparations réussies se font avec des solvants solubles[10] dans l'eau et que les lois de l'adsorption et celles du partage ont des modes d'expression similaires, ajoutés à la multitude de preuves que des phénomènes d'adsoption et d'échange d'ions participent à ces séparations, ont rendu les chercheurs un peu moins catégoriques.

Ce sont autant d'inconnues en plus qui s'ajoutent aux précédentes pour rendre encore moins prévisible la solution de problèmes inconnus.

Certains auteurs ont étudié les phénomènes se passant à la surface du papier filtre lorsqu'on y dépose une goutte de solution, tel que l'on procède en chromatographie sur papier. Si la matériel est adsorbé, cela correspond à une precipitation et le chromatogramme tout entier peut être comparé à une précipitation fractionnée régie par les affinités d'adsorption diverses des différents composants de la solution. Le développement consiste alors en une désorption et une réadsorption continue des particules déposées et dissoutes, qui se fixent ou se déplacent selon la valeur de leurs forces d'adsorption en compétition avec celle du solvant en très grand excès. Cela se passe à l'échelle de la molécule et de l'ion, d'où il résulte que les quantités de matière intervenant sont très petites en relation avec une capacité limite du papier au delà de laquelle plus rien ne se fixe et où l'excès non fixé passe outre.

La largeur, la longueur et l'épaisseur de papier jouent évidemment un rôle dans la fixation de cette capacité limite. Une séparation bien mise au point peut devenir très mauvaise si la capacité limite est dépassée. Nous donnons comme exemple ci-dessous la séparation du cobalt, du cuivre et du zinc. La languette de 2 cm de large est capable de séparer encore parfaitement 30 μg d'éléments contenus dans 0,003 ml. Au delà, la séparation n'existe plus (voir Fig. 7). Ce fait, ajouté à la solubilité de la substance et à la capacité d'imbibition du papier va limiter plus ou moins la quantité de matière susceptible d'être développée sur une largeur de papier donnée. Elle impose ainsi l'obligation pour

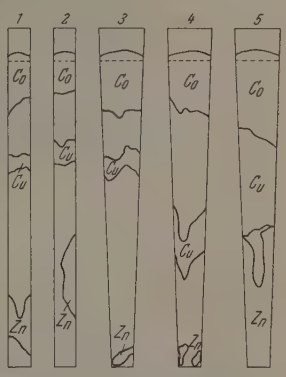


Fig. 7. Séparation chromatographique cobalt, cuivre, zinc[4]
1. 10 µg dans 0,01 ml
2. 7 µg dans 0,01 ml
3. 20 µg dans 0,02 ml
4. 30 µg dans 0,03 ml
5. 40 µg dans 0,04 ml

Effet du volume de la prise non séchée et de la largeur du papier sur la séparation

l'analyse d'une solution inconnue, de travailler avec le volume qui a servi à l'établissement des conditions chromatographiques standard, surtout si la prise se développe humide.

Là où la prise se développe après déssication, il semble que l'on arrive moins vite à saturation. Ceci est l'indication que ce processus chromatographique fonctionne sur une base différente. En apportant des volumes successifs et en séchant la prise chaque fois, de 10 à 500 μg d'aluminium ont été parfaitement développés sur une bandelette de 1 cm de large, sans entraver le développement du fer ni du titane présents dans la même solution. Les grandeurs des teaches d'aluminium ont été respectivement à la limite: A/C = 0,00 et B/C = 0,24 pour 10 μg et 0,00 à 0,32 pour 500 μg* c'est-à-dire sans relation avec les concentrations déposées.

Nous avons cherché à nous rendre compte si réellement la teneur ou le volume influençaient la grandeur de la tache et sa position, et la réponse en est donnée par la mesure de taches d'uranium chromatographiées (prises séchées).

Influence de la quantité dissoute sur la grandeur des taches
Saturant-Contaminant: benzène; Developpant: acétone + 5% v/v HCl conc. vol.: 0,01 ml; durée de dévelop.: 75 à 175 minutes[11]

Uranium

100 µg		80 µg		60 µg		50 µg		40 µg		20 µg	
A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C
0,34	0,75	0,36	0,70	0,33	0,63	0,40	0,58	0,37	0,62	0,38	0,65
0,37	0,71	0,35	0,70	0,35	0,65	0,41	0,71	0,39	0,63	0,39	0,61
0,39	0,60	0,38	0,63	0,37	0,63	0,38	0,60	0,38	0,59	0,37	0,59
0,40	0,65	0,35	0,65	0,42	0,72	0,42	0,70	0,44	0,66	0,42	0,67
0,40	0,67	0,42	0,71	0,44	0,70	0,51	0,75	0,50	0,77	0,47	0,66

D'où il résulte que si la prise déposée sur papier est séchée, la concentration a peu d'influence sur la grandeur et la position d'une tache chromatographiée.

La limite supérieure des quantités développables en chromatographie est de l'ordre du milligramme, mais la limite inférieure peut descendre en dessous du microgramme. En fait, si elle dépend du processus chromatographique, elle est tributaire aussi des moyens dont on dispose pour localiser les taches.

Il existe des réactifs ultra sensibles développant des couleurs. Leur sensibilité est parfois accrue plusieurs dizaines de fois, du fait de leur emploi sur papier. Ils décèlent parfois moins de 0,001 de μg. La sensibilité de détection des matières organiques est fréquemment moins grande.

* A/C et B/C sont des rapports fixant la position des taches (Tête-queue) pour un front liquide de 100 mm[12].

La fluorescence propre ou provoquée, la radioactivité sont des moyens qui permettent de localiser des quantités encore plus petites.

Tout est cependant *relatif* et *comparatif* à la surface du papier car l'intensité d'une coloration dépend de la manière dont le dépôt a été fait, évaporé, vaporisé de réactif ainsi que de la nature des éléments accompagnant l'élément à identifier.

Si l'un des éléments à identifier est parmi les contaminations du papier, la comparaison avec un test pilote, un blanc, une référence connue s'imposent avant de tirer des conclusions valables.

De toutes façons, cette manière de travailler est spécifiquement réservée aux micro-quantités et non extrapolable à l'échelle normale.

III. Le travail comporte une accélération sensible par rapport aux techniques classiques.

La technique d'analyse *qualitative* de *F. H. Pollard* et *McOmie*[9] permet d'analyser en 3 heures une solution renfermant soit 32 cations soit 28 anions minéraux en partant d'un échantillon de 50 mg.

La séparation fer, aluminium, titane prendrait à l'échelle courante une semaine; à l'échelle du microgramme, elle se fait en l'espace de 3 à 5 heures[5].

La durée des séparations minérales est beaucoup plus réduite que celles des substances organiques. Mais même dans ce dernier cas, il y a un gain de temps considérable sur ce que serait une séparation basée sur les différences de solubilité. Cela est surtout évident dans le cas de composés chez lesquels les fonctions sont très voisines et plus encore pour ceux chez lesquels les fonctions sont absentes ou neutralisées.

Pour certaines de ces séparations, la chromatographie est la seule possibilité.

Tableau de quelques durées de séparations chromatographiques

Organique[1 2]		Inorganique	
Créatine/Créatinine, 10 μg	24 h.	Molybdène/vanadium/fer 1 à 10 μg	160 min.[14]
Esters phosphoriques des sucres — 3 micromoles	15 h.	Molybdène/vanadium + chrome/fer — 10 μg	á
Sucres — 3 μg	18 h.	Tungstène/vanadium + chrome/molybdène/fer — 10 μg	320 min.[15]
Acides malique, tartrique citrique — 5 à 20 μg ..	30 h.		
Phénols — 5 μg	15 h.		
Lignines	16 h.	Silicium/bore/molybdène — 10 μg	35 min.[16]
Amines arom., 1 à 200 μg	5 h.	Aluminium/fer/titane — 1 à 10 μg	240 min.[5]
Vitamine B 12	72 h.	Aluminium/uranium/fer — 1 à 100 μg	75 min.[11]
Alcaloïdes de l'Ergot — 5 à 10 μg	15 h.	Cobalt/cuivre/zinc — 0,1 à 10 μg	45 min.[4]
Pénicilline (humid. const.)	4 à 5 h.		

IV. La chromatographie sur papier comporte des amplifications

Il y a des corps luminescents comme certains dérivés de la coumarine ou fluorescents comme les acides aminés, les sels d'uranium ou de zinc. Dans ces cas particuliers, leur localisation dans le papier peut se faire jusqu'à des limites très basses (0,001 μg pour les sels d'uranium). Pour les composés radioactifs, la limite est encore plus basse. Mais pour tous les autres composés minéraux et organiques incolores, la limite d'identification dépend d'une réaction qui produit une coloration intense stable à la surface du papier.

La sensibilité de l'identification par ce procédé implique en quelque sorte une amplification. Souvent, les réactions employées ne sont pas réalisables en solution alors qu'elles sont nettes sur papier. Cette sensibilité dépend donc de la façon d'opérer; elle n'est pas *absolue*, elle est *relative*. Nous citerons à ce propos l'exemple donné par *Feigl*, selon lequel le diméthyl-glyoxime employé sur papier pour identifier le nickel est 1900 fois plus sensible qu'en solution.

Ce sont bien deux caractères microchimiques également, que cette relativité de la sensibilité et cette amplification des tests.

Les identifications organiques sont en général moins sensibles que les minérales, mais peuvent descendre à la limite jusqu'à des fractions de microgramme. Le tableau ci-dessous donne un aperçu de quelques unes de ces valeurs:

Sensibilité de quelques reactifs microchimiques employés dans l'identification

	des corps organiques[17]	µg
Acétone	Guajacol dialdehyde	0,2
Acide ascorbique	Reduction du bioxyde de Mn	0,03
	Ninhydrine	10,0
Hydrates de carbone	Réduction de l'oxyde d'argent	0,1
Chloroforme	Conversion en cyanure alcalin	16,0
Acide formique	Conversion en formaldehyde	1,4
Glycerine	Conversion en acroléine	5,0
Alcool méthylique	Conversion en formaldehyde	3,5
Acide malique	β naphtol et acide sulfurique	10,0
Tyrosine	α nitroso β naphtol	0,05
	des corps inorganiques[17]	**µg**
Aluminium	Quinalizarine	0,005
Bismuth	Luminescence	0,004
Cadmium	Iodure de dipyridyle	0,005
Cuivre	Acide rubéanique	0,006
	Diethyldithiocarbamate de zinc	0,002
Hydrazine	p-diméthylaminobenzaldehyde	0,001
Mercure	Catalyse d'alumine	0,0001
Uranium	Fluorescence	0,001

Le tableau suivant permet quelques comparaisons de sensibilité de réactions effectuées en solution et sur papier.

Sensibilité de quelques reactifs microchimiques

Cation	Réactif	Couleur de la réaction	Sensibilité en µg	
			Stilliréaction	Chromatographie
Fe^{+++}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	bleu	0,04	0,01
Cu^{++}.....	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	brun-rouge	—	0,02
Cu^{++}.....	H_2S	brun-noir	—	0,4
Cu^{++}.....	Thio-oxamide + $+ NH_3$	noir	0,006	0,005
Co^{++}	$(NH_4)_2S$	brun-noir	—	0,2
Ni^{++}	$(NH_4)_2S$	vert-noir	—	0,3
Ti^{+}	$(NH_4)_2S$	noir	—	1,0
Ti^{+}	KI	jaune	0,6	0,12
$UO\ 2^{++}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	jaune pâle	0,92	0,45
Ag^{+}	$(NH_4)_2S$	noir	—	1,0
Ag^{+}	$Mn^{++} + OH'$	noir	2,0	0,11
Pb^{++}	$(NH_4)_2S$	noir foncé	—	0,54
Pb^{++}	CrO_4	jaune	—	0,54
Cd^{++}.....	$(NH_4)_2S$	jaune	—	0,54

Nous attirons toutefois l'attention sur la relativité de ces données qui ne sont valables que pour des conditions opératoires bien définies par les auteurs, pour une concentration de réactif dissous dans un solvant, un mode et une durée de dessiccation, une manière de vaporiser.

Des facteurs qui, aux yeux d'un chimiste classique pourraient passer comme sans intérêt, peuvent compromettre le résultat d'une très belle séparation chromatographique. La séparation du cobalt, du cuivre et du zinc est fortement influencée par la teneur en eau de tous les réactifs et du papier.

Réalisée dans des conditions standard, la révélation donne lieu à une diffusion complète des taches, si on utilise l'acide sulfhydrique et l'ammoniac complètement désséchés, comme si aucune séparation n'avait eu lieu[4].

On n'insistera jamais assez sur l'importance de la qualité des révélations qualitatives, d'abord parce que c'est d'elles que se déduisent les R_f et les A/C et B/C et que des déductions théoriques peuvent être complètement faussées des suites d'une mauvaise révélation. Ensuite, tout le travail quantitatif dépend de la localisation des taches.

Pour donner plus de garantie au travail, il est recommandable de localiser les taches d'un chromatogramme par un réactif aussi universel que possible et de mesurer les taches individuelles à l'aide d'un réactif plus spécifique.

V. Les différences de vitesse de migration des éléments constituent la base du travail chromatographique

Pour connaître ces vitesses de migration, il a fallu s'adresser à des éléments ayant une couleur propre et dont les déplacements pouvaient se suivre visuellement, sans vaporisation ou traitement quelconque. On aurait également pu suivre le déplacement d'éléments radioactifs.

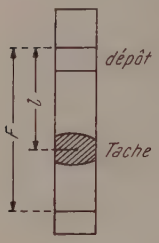


Fig. 8

L'opérateur a chronométré le temps en secondes pour que le front du solvant, la tête et la queue de la tache d'élément franchissent un espace donné entre deux traits sur le papier.

Le tableau suivant indique que cette *vitesse de migration est spécifiquement propre à l'élément* et indépendante, dans les limites expérimentées, de la concentration. Il indique aussi que cette vitesse est fortement influencée par les conditions d'expériences et notamment par le choix du solvant assurant la migration[18].

	Solution de cations 50% v/v HCl conc.	Fer (μg)			Cuivre (μg)		
		50	60	70	50	60	70
		secondes					
F	CH_3OH						
	Développant ..	585	585	585	1005	1080	990
T		720	720	720	1620	1830	1620
Q		1620	1620	1620	2970	2520	3300
F	H-COOH	690	735	690	1050	960	1020
T		1200	1200	1200	1350	1350	1350
Q		1800	1800	1800	2100	1920	2100
F	H_2O bidist.	765	765	765	720	510	600
T		945	960	915	900	600	—
Q		1380	1110	1380	1125	855	990

On peut donc parler de vitesse de migration spécifique pour un élément mais cela n'est vrai que dans des conditions expérimentales bien établies. Ceci est typiquement un caractère du travail microchimique.

Ces vitesses de migration sont tellement dépendantes des conditions opératoires *(relatives)* que l'on a pu repérer des *facteurs extérieurs* susceptibles d'agir sur ces vitesses de migration et qui permettent d'améliorer certaines fois des chromatogrammes et les séparations quantitatives.

Onze facteurs externes ont été repérés jusqu'ici comme susceptibles de modifier les vitesses de migration en chromatographie. Ils sont évidemment cités en relation avec un ou des éléments; il ne faut pas extrapoler leurs

Comportement du nickel, cobalt, cuivre vis-à-vis des développants organiques purs[19]

S = D

Développant	Durée min.	Nickel		Cobalt		Cuivre		Séparations		
		A/C*	B/C*	A/C	B/C	A/C	B/C	Ni/Cu	Co/Cu	Ni/Co
Dioxane	60	0	7	0	18	0	94			
		0	7	0	19	0	98			
Méthylale	60	0	17	0	13	28	50	+	+	
		0	16	0	13	27	50	+	+	
Acétone	30	0	13	0	13					
	60	0	13	0	15					
Méthyléthyle cétone	45	0	8	0	19	21	39	+	+	
		0	8	0	19	21	39	+	+	
Chloroforme	60	0	9	0	10	0	8			
		0	10	0	7	0	8			
Benzène	60	0	8	0	7	0	8			
		0	9	0	7	0	7			
Toluène	45	0	5	0	5	0	7			
		0	6	0	6	0	8			
Mét(OH)	30	71	100	75	100	80	97			
		69	100	74	100	75	97			
	60	67	80	70	85					
	60	69	97	77	100	81	90			
		76	98	74	100	77	91			
	60	68	94	72	100	76	83			
		71	93	65	100	72	91			
Éth(OH)	60	7	55	13	64	22	64			
		7	54	11	62	22	64			
Prop(OH)	60	0	27	0	21	0	25			
		0	25	0	24	0	25			
Iso-prop(OH)	60	0	16	0	17	0	18			
		0	18	0	20	0	21			
	120	0	11	0	10	0	11			
		0	12	0	10	0	11			
	240	0	10	0	7	0	7			
		0	7	0	7	0	7			
But(OH)	120	0	13	0	100	0	95	Dispersion anormale Co, Cu		
		0	12	0	100	0	98			
Amyl(OH)	120	0	16	0	14	0	15			
		0	19	0	13	0	14			
HCOOH	30	72	100	75	99					
		79	91	75	87					
		80	90	79	89					

* Les valeurs des R_f sont obtenues en divisant ces chiffres par 100.

effets dans d'autres conditions, ceux-ci pouvant être très différents d'un cas à l'autre, comme on le constatera.

Effet de la nature de la solution sur la vitesse de migration (chlorures).

Nature de la solution	Durée de développement min.	10 µg Aluminium		10 µg Titane		10 µg Fer	
		A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C
Ac. chlorhydrique 50% v/v	240	0,00	0,25	0,33	0,70	0,67	1,00
		0,00	0,24	0,34	0,68	0,69	1,00
Ac. chlorhydrique 15% v/v Ac. acétique 12% p/v ... Acétate sod. 16% p/v	240	0,02	0,20	0,30	0,67	0,77	1,00
		0,02	0,22	0,31	0,67	0,82	1,00
Ac. chlorhydrique 15% v/v Ac. citrique 10% p/v	240	0,02	0,20	0,26	0,47	0,90	1,00
		0,03	0,22	0,27	0,50	0,85	1,00
Ac. chlorhydrique 15% v/v Ac. tartrique 10% p/v ...	240	0,00	0,22	0,22	0,52	0,12	1,00
		0,00	0,22	0,25	0,50	0,12	1,00

1. La nature de la solution agit pour déterminer la vitesse de migration

La vitesse de migration augmente lorsque l'élément est complexé, sa solubilité devient plus grande dans les solvants organiques de développement et l'on est enclin à attribuer ce changement à cette propriété.

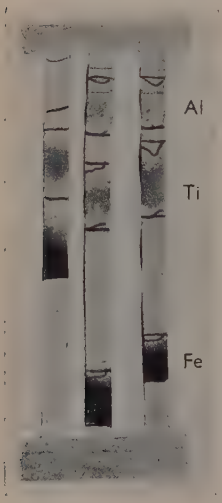


Fig. 9

F. H. Pollard en cite plusieurs exemples dans son livre dus à la formation de complexes avec l'acide chlorhydrique concentré, avec l'acide formique ou acétique (p. 60)[9].

Dans nos propres expériences[5], nous pouvons évoquer les migrations du fer et du titane, qui migrent très proches l'un de l'autre au départ de solutions dans l'acide chlorhydrique et qui sont parfaitement séparés en taches individuelles, au départ de solutions acétiques ou citriques (Fig. 9). Le chrome n'est parfaitement séparé du molybdène que si l'on travaille en solution chlorhydrique[20].

2. La nature du papier et son conditionnement peuvent agir sur les vitesses

Nous n'avons pas travaillé sur d'autres papiers que le Whatman n° 4 et n° 1 mais des auteurs ont constaté des variations notables de R_f en chromatographiant les acides aminés sur 15 papiers de qualités différentes.

Dans la séparation Cobalt/Cuivre/Zinc nous avons pu constater[6] que le conditionnement à 52% d'humidité est le plus favorable à une

bonne séparation, tandis que dans la séparation Tungstène/Chrome + Vanadium/Molybdène/Fer, c'est la dessiccation sur anhydride phosphorique qui donne le meilleur résultat.

L'efficacité de ces conditionnements peut être illusoire si les prises ne sont pas déposées *immédiatement* sur le papier après son extraction de l'enceinte de conditionnement. La mesure photométrique des blancs papiers ainsi conditionnés montre que chaque degré d'humidité correspond à un diagramme photométrique et qu'au cours même de cette mesure, le papier reprend rapidement de l'eau ou en cède selon que son degré d'humidité est supérieur ou inférieur à celui de l'air ambiant au moment de la mesure (voir Fig. 1).

Cette particularité a son importance puisqu'elle est susceptible de troubler la reproductibilité de chromatogrammes fortement influencés par l'humidité du milieu (papier, prise et solvants). Nous n'avons pas expérimenté de conditionnements de papier dans la vapeur de solvants, mais certains auteurs en signalent la nécessité.

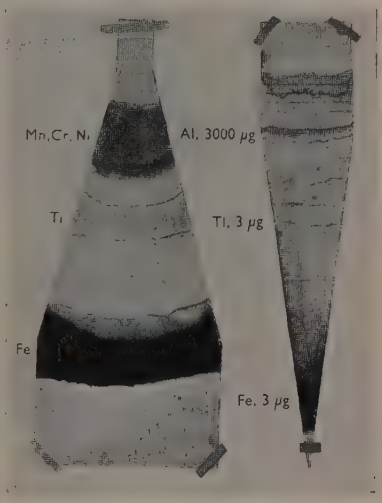


Fig. 10

3. *La forme des bandelettes agit sur la vitesse de migration*

Les mises au point ont toutes été réalisées — sauf mention faite — sur des bandelettes de 1 cm de largeur. En général, le papier triangulaire, pointe dirigée vers le bas, ne modifie que peu les vitesses de migration (Fig. 10). Les formes en biseau sont très avantageuses pour les séparations.

4. *Le traitement des prises agit sur la vitesse de migration*

Le traitement des prises varie selon les éléments auxquels on a à faire. Pour l'aluminium, le fer, le titane, l'uranium, le tungstène, le chrome, le vanadium, le molybdène, le chromatogramme est meilleur lorsque les prises sont *séchées au dépôt* et développées ensuite. La durée et la température de la dessiccation sont excessivement importantes à observer. Dix minutes à 38 à 40° sont suffisantes pour sécher une prise de 0,01 ml. Une plus longue dessiccation ou une température plus élevée auront pour conséquence de supprimer toute migration. Dans le cas du

silicium, du bore, du cobalt, du cuivre, du nickel et du zinc, les prises sont *développées humides*.

Effet du traitement de la prise sur la migration de l'élément

Elément*	Saturant	Développant	Développement de la tache			
			sèche		humide	
			A/C	B/C	A/C	B/C
Zinc	Acétone	2-butanone 85 ml benzène 10 ml HCl conc. 5 ml	au dépôt		0,70	1,00
	Acétone	benzène 30 ml ac. acétique 70 ml	au dépôt		0,68	1,00
	Acétone 99 ml HCl conc. 1 ml	benzène 10 ml alc. propyl. 90 ml	au dépôt		0,80	1,00
Cadmium ..	2-butanone	benzène 40 ml alc. méthyl. 60 ml	au dépôt		0,85	1,00**
	Acétone	dioxane	au dépôt		0,25	0,50
Bore	Acétone 50 ml Benzène 50 ml	acétone 50 ml benzène 50 ml	0,06	0,40	0,00	0,14

* 10 μg d'élément sous forme de nitrate en solution nitrique (1% v/v d'acide nitrique $d = 1{,}42$).

** Les mêmes valeurs ont été trouvées pour le zinc, le plomb et l'uranium dans ces mêmes conditions expérimentales.

Lorsque des solutions contiennent des éléments des deux types, les expériences sont faites en double; sur des prises séchées pour les uns et sur des prises humides pour les autres.

5. Les cuves et leur aménagement

Toutes les observations relatées ici ont trait à des chromatographies descendantes, dans des cuves de $38 \times 26 \times 26$ cm, contenant huit languettes de papier de 1 cm de large sur 25 cm de long. La saturant (100 ml) et le développant (20 ml) sont disposés symétriquement.

6. La nature des saturant et developpant agit sur la vitesse de migration

Il semble indispensable pour une reproductibilité des phénomènes chromatographiques qu'un équilibre de saturation soit réalisé dans l'enceinte de développement. Cet équilibre s'obtient d'autant plus facilement mais se maintient d'autant plus difficilement que les solvants sont plus volatiles. Normalement, une nuit suffit pour parfaire cette saturation. Mais pour des solvants réagissant entre eux (acide et alcools en présence

Séparations obtenues en faisant varier les conditions de saturation et de développement[27]

Saturant	Développant	Durée min.	Séparations obtenues (10 µg de chacun des cations)
(Ni, Cu, Co, Fe):			
Acétone	Acétone	60	Ni/Cu
Benzène	Benzène	60	pas de migration
Acétone, HCl 1%	Acétone, HCl 1%	60	Ni/Cu, Ni/Co
2-butanone	2-butanone	60	Ni/Cu, Co/Cu
2-butanone	Acétone, HCl 1%	30	Ni/Cu, Ni/Co, Ni/Fe, Co/Cu, Co/Fe, Cu/Fe
2-butanone	2-butanone, HCl 5%	60	Ni/Cu, Ni/Co, Ni/Fe, Co/Cu, Co/Fe
(U, Pd, Zn, Cd):			
Benzène	Benzène	50	tous les éléments au front liquide
Benzène	Acide acétique / Benzène 5%	70	Pb/U, Zn/U, Cd/U
Benzène	Ethanol, benzène 10, 15, 25%	75	Pb/Zn, Pb/Cd, Zn/Cd
2-butanone	2-butanone	25	tout au front liquide
2-butanone	Méthanol	35	Pb/Zn, Pb/Cd, Zn/Cd
2-butanone	2-butanone, méthanol 50%	35	id.
(Fe, Al, Ti, Cr, V, Mo):			
Acétone, HCl 10%	Acétone, HCl 10%	90	Al/Fe, Ti/Fe, Mo/Fe
Acétone, HCl 10%	2-butanone	40	id.
Acétone, HCl 10%	Acétone, benzène 25%	45	Al/Fe, Ti/Fe
Acétone, benzène 25%	Acétone, benzène 25%	40	Al/Fe, Ti/Fe, Cr/Fe, V/Fe, Mo/Fe
Acétone, benzène 25%	Acétone, HCl 10%	75	Al/Fe, Ti/Fe, V/Fe
Méthanol	Méthanol	40	V/Fe, V/Al, V/Ti, Mo/Fe, Mo/Al, Mo/Ti
Chloroforme	Chloroforme	60	pas de déplacement
Chloroforme	Méthanol	45	V/Fe, Mo/Fe, Cr/Fe, V/Al, Mo/Al, Cr/Al
Méthanol	Chloroforme	60	V/Fe, Mo/Fe

d'acide chlorhydrique) cette saturation n'est en fait jamais atteinte puisque la composition de la vapeur évolue d'un moment à l'autre. Il en résulte des différences de vitesse de migration au cours d'utilisations successives des cuves chromatographiques. Les éléments ayant des analogies de structure se comportent de façon similaire dans les mêmes solvants, sauf s'il y a formation de complexes: le chrome et le vanadium n'ont jamais donné des taches séparées même pas en agissant sur les

onze facteurs d'interférence. Des vitesses de migration plus grandes sont obtenues lorsque un complexe se forme, soit avec l'acide de la prise, soit avec le solvant, soit avec un réactif. Les alcools, les éthers, la benzoyle acétone, l'acétyle acétone, la collidine, la pyridine sont des solvants qui forment beaucoup de complexes. On peut obtenir des gradients de vitesse de migration en mélangeant les solvants entre eux. Des différences de vitesse de migration sont plus facilement obtenues lorsque le saturant employé est différent du développant. Dans ce cas, on constate que l'on obtient un pouvoir séparateur plus grand des solvants — autrement dit, un nombre de séparations plus grand.

Dans pareil cas, il est assez exceptionnel de constater une reproductibilité dans la localisation des taches comme c'est de cas pour le Bore.

Plus fréquemment — et c'est bien compréhensible — le saturant est contaminé par le développant au cours des développements successifs et le vieillissement de l'atmosphère se marque par des vitesses de migration différentes et des taches localisées différemment au cours du temps.

Des exemples pris dans le développement de l'aluminium, du fer et de l'uranium, celui du cobalt, du cuivre et du zinc, ainsi que du tungstène, chrome, vanadium, molybdène, montrent très clairement ces phénomènes.

Contamination progressive du saturant par le développant[16]

Saturant = 2 Butanone, HCl 5% v/v		Développant = Acétone, HCl 5%				
Silicate (10 μg Si)	A/C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	B/C	0,08	0,09	0,10	0,12	0,15
Borate (10 μg B)	A/C	0,47	0,36	0,36	0,36	0,36
	B/C	0,73	0,79	0,79	0,74	0,73
Molybdate (10 μg Mo)	A/C	0,95	0,94	0,94	0,95	0,95
	B/C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Contamination progressive du saturant

S = Benzène	D = Acétone + 5% v/v HCl							
	1er jour		2e jour		3e jour	4e jour	6e jour	7e jour
Uranium A/C	0,11	0,15	0,29	0,30	0,37	0,40	0,45	0,47
B/C	0,16	0,22	0,36	0,35	0,45	0,45	0,61	0,64

Effet de l'humidité croissante apportée par le papier

S = D = Méthyléthylcétone (Papier non conditionné)						
A/C B/C	Co:		Cu		Zn	
1er jour	0,00	0,24	0,42	0,55	0,69	0,90
2e jour	0,00	0,20	0,44	0,53	0,56	0,91

Pour le Co et le Zn, on peut dire que c'est l'eau du papier qui intervient pour fixer la position et la grandeur des taches.

Le développement devient impossible après le deuxième jour d'utilisation[4].

Contamination progressive des solvants marquée par des variations progressives de vitesse de migration (vieillissement de l'atmosphère de la cuve)

S = alc. amylique (60 ml) benzène (10 ml) ac. chlorhydrique conc. (30 ml)
D = alc. amyl. (45 ml) + ac. formique 85% (55 ml)

Jours d'utilisation	Durée du développement min.	Dimensions des taches								
		Tungstène		Chrome Vanadium		Molybdène		Fer		F. L. mm
		A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	
1er....	120	0,00	0,07	0,15	0,44	0,55	0,75	0,80	100	207
		0,00	0,07	0,16	0,44	0,53	0,74	0,79	100	207
2e	120	0,00	0,05	0,12	0,40	0,57	0,85	0,85	100	230
		0,00	0,06	0,12	0,46	0,60	0,87	0,87	100	230
3e	120	0,00	0,05	0,12	0,45	0,55	0,75	0,80	100	213
		0,00	0,06	0,11	0,40	0,50	0,75	0,78	100	220
1er....	140	0,00	0,09	0,17	0,55	0,59	0,79	0,85	100	160
2e	140	0,00	0,07	0,13	0,54	0,55	0,73	0,85	100	181
3e	145	0,00	0,08	0,15	0,43	0,54	0,77	0,80	100	181
	la tache	diminue		remonte et diminue		remonte et diminue		remonte et grandit		s'allonge

Le développant et le saturant deviennent heterogènes ici.
Pour 120 et 140 minutes de développement, les taches diminuent de grandeur sauf pour le fer et elles remontent vers le dépôt.

Cette contamination progressive est nuisible à la bonne reproductibilité des chromatogrammes ainsi qu'au travail quantitatif.

On est ainsi amené à envisager comme 7e facteur d'interférence la contamination artificielle des solvants.

7. La contamination artificielle des solvants regularise les vitesses de migration

Le contaminant est placé au moment de la saturation de la cuve et laissé en présence du saturant sauf pendant le développement. Le volume de contaminant suffisant dans nos conditions de travail est de 17 ml et ceux-ci sont également répartis symétriquement dans la cuve. Le contaminant n'a pas un effet spécifique, mais son action est fonction de la nature de l'élément considéré et de celles des solvants employés[21]. Lorsque sa composition est bien établie, il est possible d'obtenir des chromato-

grammes parfaitement reproductibles au cours des temps. Les tableaux suivants le démontrent.

Contamination artificielle de la cuve

S = Benzène D = Acétone + 5% v/v HCl C = D

Aluminium (10 γg)	A/C ..	0,00	0,00	0,00	0,007	0,00	0,02	0,00
	B/C ..	0,25	0,27	0,25	0,27	0,020	0,021	0,015
Uranium (10 γg)	A/C ..	0,37	0,40	0,40	0,45	0,45	0,47	0,45
	B/C ..	0,45	0,45	0,45	0,65	0,63	0,64	0,61
Fer (10 γg)	A/C ..	0,95	0,95	0,92	0,93	0,95	0,95	0,95
	B/C ..	1,00	-	—	—	—	—	—

Effet de la contamination artificielle (17 ml HCOOH)

Jour d'utilisation	Durée du développement min.	10 γg Tungstène A/C	10 γg Tungstène B/C	Chrome + Vanadium A/C	Chrome + Vanadium B/C	Molybdène A/C	Molybdène B/C	Fer A/C	Fer B/C
1er jour	120	0,00	0,07	0,08	0,42	0,44	0,65	0,67	1,00
	105	0,00	0,05	0,09	0,30	0,53	0,74	0,78	1,00
	105	0,00	0,05	0,08	0,30	0,50	0,65	0,74	1,00
2e jour	105	0,00	0,06	0,07	0,26	0,45	0,62	0,70	1,00
	105	0,00	0,06	0,09	0,33	0,36	0,61	0,69	1,00
3e jour	105	0,00	0,06	0,07	0,34	0,45	0,67	0,71	1,00

Effet de la contamination artificielle en humidité
S = D = Méthyléthylcétone distillée[4] (Fig. 11 et 12)

Durée 45 min.	Pas de contamination S = D A/C B/C	Pas de contamination; Papier 52% humidité S = D mm	Contamination Papier 52% S = D mm	Contamination Papier 52 % (H 20) S = D mm	Contamination Papier 76% (H 20) S = D mm	Contamination H 20 Papier 52% S = D
Cobalt .	0,00	98/108	35/75	40/100	35/80	Les
	0,24					taches
Cuivre .	0,42	118/150	135/160	131/150	95/160	ne sont
	0,55					pas
						mesurables
Zinc ..	0,69	260/275	230/260	220/260	170/190	
	0,90					
	utilisable			utilisable		
	2 jours			3 jours		

Ceci démontre le rôle de traces d'humidité, dans le papier, dans le solvant et permet d'attirer l'attention sur l'importance que peut avoir une dessiccation intempestive d'un solvant après distillation.

Dans la chromatographie du tungstène, du chrome, du vanadium, du molybdène et du fer, deux modes de développement ont été essayés. L'un contenant un minimum d'eau donne un chromatogramme très réussi, mais qui laisse à désirer du point de vue quantitatif: le tungstène est dispersé tout au long du papier.

L'autre développement utilise un développant aqueux et un saturant humidifié, la composition de ces deux solvants étant à base des mêmes substances. Dans cette seconde manière, le tungstène, le chrome et le vanadium restent au dépôt, le molybdène et le fer migrent très peu. On n'obtient que deux taches mais la quantitative du tungstène est parfaite cette fois[15].

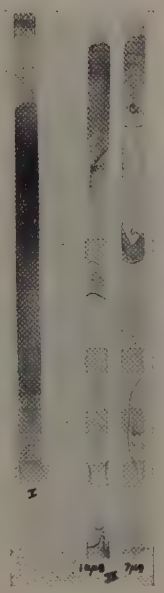


Fig. 11

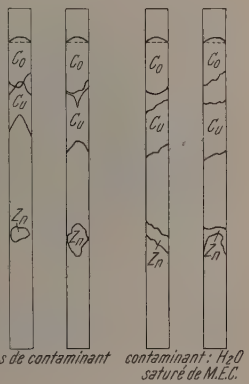


Fig. 12

Fig. 12. Influence du contaminant sur la séparation chromatographique. S — M. E. C. distillée; D — M. E. C. placée dans la cuve pendant la saturation; C — M. E. C. humidifiée. (10 µg dans 0,01 ml)

Il est certain que la *température* des locaux joue un rôle important dans cette fixation d'eau par le papier et que le *conditionnement d'air* dans les locaux chromatographiques doit conduire aux résultats les plus reproductibles. On a en effet pu constater des migrations de taches sur papiers retirés des cuves et abandonnés sans être fixés ni découpés après chromatographie. Lorsque le travail quantitatif est en vue, la fixation des références

Chromatographie de solutions chlorhydriques renfermant 10 µg d'éléments

	Saturant: Alcool amylique (60 ml) Benzène (10 ml) Ac. chlorhydrique conc. (30 ml) Développant: Alcool amylique (45 ml) Ac. formique (55 ml) Durée: 160 minutes		Saturant: Couche aqueuse Développant: Couche organique alc. amylique (60 ml); benzène (10 ml); ac. chlorhydrique conc. (30 ml); ac. formique (55 ml); eau (155 ml) Durée: 160 minutes	
Tungstène	30/42 mm	30/41 mm	27/43 mm	27/42 mm
Chrome + Vanadium	52/97 mm	48/88 mm	26/45 mm	28/43 mm
Molybdène	113/165 mm	140/183 mm	53/70 mm	55/69 mm
Fer	éliminé		50/90 mm	52/88 mm

la localisation et le découpage des taches à doser ne peuvent jamais être différés.

Tout ce qui est susceptible d'altérer le solvant au cours de la saturation ou du développement est de ce fait susceptible d'altérer la vitesse de migration des éléments et d'altérer la pureté du chromatogramme. Une observation très intéressante a été faite avec le dioxane. Ce solvant s'altère sous l'influence du soleil et cette modification très rapide a pour effet de modifier totalement l'aspect de la tache de fer. Les chromatogrammes avec des solvants photosensibles ne se feront donc pas dans une lumière vive[22]. D'autre part, c'est un moyen qualitatif très élégant de dépister des traces d'impureté apparaissant dans un solvant.

Fig. 13

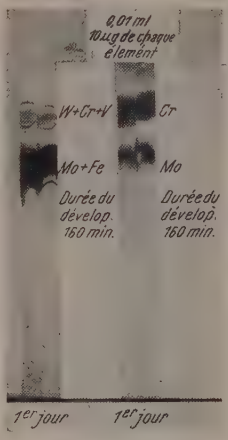


Fig. 14

Fig. 13 et 14. Développement d'une solution chlorhydrique de tungstène, de chrome, de vanadium, de molybdène, de fer (acier spécial) dans les conditions chromatographiques ci-dessus indiquées dans le tableau. Fig. 13: 1ère colonne du tableau; Fig. 14: 2e colonne du tableau

8. La présaturation agit sur la vitesse de migration

Nous avons signalé que la saturation des cuves chromatographiques est généralement considérée comme suffisante après une nuit. Toutefois, dans la séparation tungstène, chrome, vanadium, molybdène et fer, on constate qu'au cours des développements successifs, les taches remontent et se rapprochent du dépôt. On a remarqué d'autre part que les résultats du dosage de ces taches étaient nettement meilleurs lorsque la saturation se faisait au cours d'un week-end. Voici les dimensions des taches obtenues de cette manière (saturation 68 heures et 160 minutes de développement):

Dimensions des taches obtenues après une présaturation de 68 heures. (10 µg)

Tungstène mm	Espace séparant les taches mm	Chrome + Vanadium mm	Espace séparant les taches mm	Molybdène mm
0—13	4	17—57	41	98—130
0—13	10	23—58	36	94—121
0—11	8	19—50	38	88—123
0—13	4	17—58	40	90—136

Alors que les erreurs de dosage des taches de tungstène après 17 heures de présaturation s'élevaient à 20%, elles ont été réduites à 6% après cette présaturation de 68 heures.

9. Le volume des prises peut avoir une repercussion sur la migration si les proportions ne sont pas gardées entre les dimensions du papier et la quantité de solution qui y est déposée (voir Fig. 7).

10. La durée du développement peut avoir une repercussion favorable sur la migration des éléments

En général, une durée standard de développement peut être fixée, mais il est des cas où, employant des saturant et développant différents, un contaminant, il est favorable de donner au développement une durée progressive pour obtenir des taches reproductibles toujours à la même place. Au cours des 5 jours successifs d'utilisation d'une même cuve, les durées de développement ont été de 160, 200, 240, 280 et 320 minutes dans le cas suivant:

Les dimensions des taches en mm sont:

Jour	Tungstène		Chrome + Vanadium		Molybdène	
1er	30/42	30/41	52/97	48/88	113/165	140/183
2e	30/41	30/42	49/89	52/95	134/167	155/190
3e	30/42	30/42	52/88	51/86	140/166	160/200
4e	30/42	30/41	54/87	54/86	170/210	180/230
5e	30/42	30/42	55/90	55/90	177/216	200/230

11. Le mode de révélation des taches peut fausser le résultat de la chromatographie toute entière (voir plus haut)

Il résulte de cette étude sur les facteurs influencant la vitesse de migration des éléments à la surface du papier, qu'une vitesse propre absolue n'existe pas. Chaque vitesse de migration déterminée l'est en fonction des conditions expérimentales et des précisions données notamment quant aux onze facteurs externes d'influence cités ici (la liste n'est pas complète). L'intervention de chacun de ces facteurs résulte d'observations, non de déductions. Pour en connaître le pourquoi, il faudra diriger les recherches dans un sens théorique. Jusqu'ici, la chromatographie a pu progresser en se servant uniquement de l'observation et de l'expérimentation par des moyens strictement microchimiques et non analytiques.

VI. La chromatographie sur papier est essentiellement comparative

Blancs — Références

Dès qu'il fut question de peser des milligrammes à un microgramme près, les physiciens démontrèrent l'impossibilité physique et théorique

d'une telle opération. Mais les microchimistes donnent depuis cinquante ans, la preuve *expérimentale*, qu'en *comparant* des positions d'équilibre dans des conditions parfaitement identiques, cette pesée est parfaitement possible, avec une approximation du même ordre que celle de la pesée classique. Au lieu de fixer séparément la valeur de chacune des erreurs affectant la pesée, le microchimiste compare les objets à des tares. Les fluctuations du zéro de la balance et de ces tares représentent dans leur ensemble les effets du changement de pression, d'hygroscopicité de l'air, de la densité de l'air, de la température etc. sur la pesée. Le témoin, la tare, la référence, le blanc sont des moyens typiquement microchimiques employés pour assurer la sécurité des comparaisons.

A cet égard, la chromatographie sur papier est une technique typiquement microchimique, car aucun progrès dans aucune des phases d'une mise au point ne peut se faire sans l'aide de ces moyens. Il est d'autant plus nécessaire de procéder par comparaisons successives qu'ici, la nature de toutes les interférences n'est pas entièrement connue, que seuls se manifestent leurs effets d'une manière globale.

Cette manière de travailler est totalement opposée à la manière classique, qui se base sur des notions absolues et des relations stoechiométriques pour fixer le résultat d'un travail.

En chromatographie sur papier, le relatif va jusqu'à travailler avec des outils (papier) et des réactifs (solvants, atmosphère) contaminés, mais d'une façon *comparable* et *connue* et, de ce fait, reproductible aux erreurs d'expérience près. Par une série de comparaisons, des traces de fer se dosent ($\pm$ 3% près) et s'identifient à la surface du papier qui en contient des quantités appréciables avec précision.

Le blanc et la référence sont les ressources indispensables du microchimiste pour assurer la précision et la reproductibilité de son travail.

C'est ainsi par exemple que l'opacité du papier doit être mesurée lorsqu'on procède au dosage photométrique direct des taches chromatographiées.

Si ce blanc-papier est négligé, le dosage photométrique du vanadium revélé par l'hydroxyquinoléine se fait à $\pm$ 10% près tandis qu'en en tenant compte il se fait à $\pm$ 2,7% près.

On peut envisager le blanc papier simple ou le blanc vaporisé, si le vaporisant confère au support une opacité différente.

C'est ainsi que dans le dosage photométrique du cobalt révélé par l'α nitroso-β naphtol, le blanc papier seul vaut au Beckman 0,125 unités D. O. tandis que le blanc papier vaporisé — dont il est tenu compte dans le dosage — en vaut 0,130. λ = 850 mμ; fente 0,040 mm.

Ce blanc ainsi mesuré *globalement*, sur des rubans de papier, est tellement reproductible qu'il est possible de tenir compte d'une valeur moyenne

ou de ne plus déterminer qu'un seul blanc par série de mesure, ce qui simplifie singulièrement le travail.

S'il s'agit de taches chromatographiées, il est évident que ces *blancs papiers* doivent avoir subi l'effet de la chromatographie pour se rapprocher du blanc réel intervenant dans la mesure après développement. Il y aura toujours une différence d'effet inconnue du fait que l'élément n'y est pas déposé. Même la solution de base est à envisager dans la constitution des blancs, car elle peut affecter l'opacité du papier ou la spectrophotométrie d'une solution à mesurer.

Le *blanc papier élué* dans le dosage polarographique de l'uranium correspond en moyenne à 1,48 unités de l'échelle, tandis que le *blanc papier réactif élué* en vaut 1,61 unités (16 déterminations), montrant l'influence des réactifs. L'influence de l'élution dans la constitution du blanc est mise en lumière par le blanc (solution) dans la spectrophotométrie du cobalt combiné à l'α nitroso-β naphtol. Dans ce dosage le *blanc réactif solution* vaut 0,016 unités D. O. alors que le *blanc élué réactifs* (solution) en vaut 0,018 unités D. O.

Une concentration se déduira de la *comparaison* de la photométrie de la tache ou de la spectrophotométrie de la solution éluée avec le blanc correspondant. Ce dernier reste constant tandis qu'à mesure que décroit la concentration de la solution à mesurer, décroit la différence. Il s'en suit que l'imprécision du dosage doit doître et que l'on est susceptible d'atteindre la limite de sensibilité de la technique de dosage employée, aux basses concentrations.

Pour éviter cet éceuil, il arrive qu'aux basses concentrations, l'on ajoute à l'inconnue une prise connue de l'élément à déterminer. Le dosage spectrophotométrique de 0,1 μg de cobalt peut grâce à ce subterfuge, encore se faire à $\pm$ 4% près, c'est à dire dans les mêmes limites qu'à l'échelle habituelle.

La seconde valeur de base servant aux comparaisons en vue des identifications et des dosages est la *référence*.

Les mêmes recherches et étapes président à son élaboration qu'à celle du blanc, pour être dans des conditions de reproductibilité et de précision maxima. Après ce qui vient d'être dit pour le blanc, il est évident que toute contingence aura sa répercussion sur la référence et sur le résultat du dosage subséquent. C'est au moyen de ces références que se trace le diagramme de dosage auquel on se rapporte pour déduire la concentration de toute inconnue.

On trouve par exemple une différence de 14% entre la référence de 10 μg de tungstène en solution et la référence de 10 μg de tungstène chromatographiés et élués dans certaines conditions et jusqu'à 20% pour le chrome. A priori il est impossible de dire de quelle manière seront faites ces références, cela varie essentiellement d'un cas à un autre.

La concentration d'une inconnue se déduit de deux comparaisons:

1° — de la mesure de cette inconnue avec le blanc.

2° — de la différence du 1° avec le diagramme de référence.

La précision du résultat dépend essentiellement de la précision de chacun des termes de ces comparaisons.

On a le choix pour le dosage d'une inconnue entre les méthodes directes de dosage des taches sur papier et les méthodes indirectes impliquant une élution de la tache.

Les méthodes directes de dosage sont les plus rapides, elles utilisent la mesure de la couleur de la tache révélée, de sa densité optique, de sa fluorescence, de sa radioactivité; elles peuvent aussi se servir de titration. Sauf dans le dernier cas, il reste toujours une pièce à conviction après la mesure.

Pour titrer une tache chromatographiée en vue de déterminer une concentration d'élément, elle ne peut être ni fixée ni révélée, mais découpée selon les indications d'un chromatogramme pilote de référence. Il ne restera donc pas de pièce à conviction après titrage. La valeur de la tache se déduit de la *comparaison* de quatre solutions:

1° — un témoin quantitatif contenant tous les réactifs, l'indicateur et une fraction de papier chromatographié. Le niveau de coloration de départ est ainsi fixé, de manière à saisir le tout premier virage;

2° — un blanc-témoin, constitué comme le précédent, est titré;

3° — une référence, préparée comme les deux premières solutions et contenant une quantité connue d'éléments à doser, est titrée;

4° — l'inconnue préparée de même est titrée.

La différence entre le 4° et le 2° donne la valeur à porter sur le diagramme de référence pour en déduire la concentration de la tache inconnue. De 3 à 10 μg de molybdène se dosent ainsi à $\pm$ 3,5% près et le vanadium se dose à $\pm$ 4,5% près entre les mêmes limites.

Parmi les *méthodes indirectes de dosage* des taches chromatographiques, il convient de signaler l'absorptiométrie, la spectrophotométrie, la polarographie, la titrimétrie, la densité, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire etc. Toutes sont pratiquées sur des éluats provenant de taches. Par la comparaison de ces éluats avec des blancs et des références élués, on tourne les difficultés qui peuvent être amenées par l'élution de certains éléments du papier et le résultat est obtenu à $\pm$ 1 à 5% près à l'échelle du microgramme.

Ces méthodes indirectes sont plus longues que les autres; il y a en outre à compter avec la dilution de l'élément, du fait de l'élution et des lavages nécessaires de ce fait, ainsi que de la dilution pour amener au volume dans le cas de colorimétrie. Dans le cas de dosages de traces, les quantités frisent vite la limite de sensibilité des méthodes et mettent dans

l'obligation d'employer d'autres subterfuges pour remonter le niveau du travail, dans la zone de meilleure sensibilité.

La mise au point de ces méthodes indirectes présuppose une mise au point supplémentaire des conditions d'élution quantitative.

Des interférences dans les dosages d'éléments sont toutefois éliminées par les deux types de méthode pour les éléments comme: fer, titane et tungstène, chrome, molybdène, nickel, cobalt, cuivre, fer ainsi que molybdène, bore et aluminium, fer, uranium, etc.

Les difficultés qu'une mise au point chromatographie peut susciter seront évoquées par la séparation fer/titane. En effet, leur séparation n'étant pas totale à partir de solutions 50% v/v chlorhydrique, l'élution commune obligatoire des deux éléments par l'acide sulfurique 0,25% v/v était commandée par le fait que 100% de fer déposé sont sortis du papier par cette élution (92% de titane seulement). Le réactif de dosage de ces deux éléments dans le même éluat ne pouvait être autre que le Tiron. Une fois la séparation des taches réalisée, — par un changement dans la composition de la solution de départ, — chacune des taches a pu être éluée individuellement et l'emploi d'acide chlorhydrique à 5% v/v pour le titane, fournit les 100% de cet élément déposé avec une approximation de l'ordre de 3% sur 8 à 9 μg. Dès lors, chaque éluat peut aussi être dosé individuellement, par le réactif donnant la meilleure approximation.

Un autre exemple typique peut être emprunté à la séparation du fer, du tungstène, du chrome, du vanadium et du molybdène. Au départ de solutions dans l'acide chlorhydrique, les dosages spectrophotométriques de chrome et des autres éléments sont parfaits.

Au départ de solutions chlorhydrique-potassiques, il y a des interférences mutuelles dans les dosages du tungstène, du chrome et du molybdène que l'on peut toutefois surmonter par l'emploi de diagrammes conventionnels comme il est démontré dans le tableau suivant:

Densité optique pour 10 μg de chrome chromatographié au départ d'une solution chlorhydrique

Chrome seul	Chrome et vanadium	Chrome séparé du molybdène
0,220	0,219	0,218
Reproductibilité:		
±1,5 %	±1,0 %	±1,0 %

Au départ d'une solution chlorhydrique potassique

Chrome seul	Chrome séparé du tungstène	Chrome séparé du molybdène
0,220	0,213	0,232
Reproductibilité avec diagrammes conventionnels:		
±2,5 %	±1,3 %	±1,8 %

Malgré les détours nécessaires pour se débarrasser d'influences per-

turbatrices à toutes les étapes, il est certain que la pratique de la chromatographie quantitative sur papier conduit à des mises au point impeccables et à des résultats qui ne doivent rien en précision aux méthodes classiques de dosage. Cela n'est possible que grâce à des confrontations très nombreuses et très serrées:

Quelques applications de la chromatographie sur papier dans le domaine organique

Substance isolée après Chromatographie	Quantités limites approximation µg	Durée de la chromatographie heures
Acides aminés	0,2 — ± 2%	8-24-48-85
Sucres	1—5 — ± 2% 40 ± 5% 0,5 — ± 8%	8—24
Polyalcools hexitols, glycerol, éthylène, glycol, glucosides	1 10	
Acides carboxyliques malique, tartrique, citrique	20	30
C_4— C_5— C_6	5	
Substance phénoliques C_6 — C_{15}	5	15
Amines aromatiques	10 —20 1 ± 5—12%	5
Purine, pyrimidines	0,5 —10	
Nucléotides, flavine	0,01—20	
Vitamine B		1— 2 72
Alcaloides ergométrine / ergométrinine	5 —10 0,2 — 0,5	15
Pénicillines		4— 6

Tableau des microdosages de taches chromatographiques d'éléments

Elément dosé après chromatographie	Limites des quantités approximations µg	Méthode de dosage	Autres éléments presents en solution
Aluminium (240 min.)	3—15 ± 3%	Spectrophot. (aluminon)	Fer-titane[5]
Titane (240 min.)	5—15 ± 3%	Spectrophot. (tiron)	Aluminium, fer[5]
Fer (240 min.)	5—15 ± 2%	Spectrophot. (tiron)	Aluminium, titane[5]

(Continuation) Tableau des microdosages de taches

Eléments dosés après chromatographie	Limites des quantités approximations µg	Methode de dosage	Autres éléments presents en solution
Uranium ..... (75 min.)	0,4 mg/ml ± 10%	Polarographie	Fe, Zn, Mn, Cr
	50 ± 5%	Polarographie	Aluminium, fer[11]
Cobalt ..... (45 min.)	0,5—10 ± 2—3%	Absorptiométrie α-nitroso-β-naphtol	Cuivre, zinc[24]
	10—50 ± 1%	Titrage,	Cuivre, zinc
	0,1—10 ± 2—3%	Photométrie (Beckman)	Cuivre, zinc[24]
Cuivre	0,1—10 ± 2,5%	Photométrie	Cobalt, zinc[24]
Bore ..... (35 min.)	1—10 ±3 %	Spectrophot.	Silicium, molybdène, fer[16]
Molybdène ..... (160—320 min.)	12,5 µg/ml ±2,5%	Absorptiométrie	Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, U, V[25]
	5—12 ± 1%	Absorptiométrie (thiocyanate)	Chrome, vanadium[14]
	10 ± 3,5%	Titrage	Chrome, vanadium[14]
Vanadium ..... (160—320 min.)	10 ± 4,5%	Titrage	Molybdène[14]
	10 ± 3—4%	Absorptiométrie	W, Cr, Mo, Fe[26]
	0,5—5 ± 2,7%	Photométrie	Cr + V sép. W, Mo, Fe[26]
Tungstène (160—320 min.)	10 ± 1—2%	Absorptiométrie (dithiol)	Cr, V, Mo, Fe[15]
Chrome ..... (160—320 min.)	10 ± 3%	Absorptiométrie Diph. carbazide	W, V, Mo, Fe[20]

La reproductibilité qualitative des résultats peut se trouver dans les tableaux donnés au cours de ce travail. La *reproductibilité quantitative* dont un aperçu *moyen* figure dans le tableau précédent, résulte de *déterminations individuelles* dont nous donnerons quelques exemples ici.

Spectrophotométrie de cations chromatographiés et elués (après séparation) — mesures au Beckman

Aluminium (aluminon)	Titane (tiron)	Fer (tiron)	Cuivre (diéthyldithiocarbamate)	Nickel (diméthylglyoxime)	Cobalt (nitroso-R-Sel)
Quantités mises en solution en µg					
9,5	9,0	12,4	10,0	10,0	0,5 (0,052 U.T.)
Quantites retrouvées par dosage en µg ou en unites du tambour (Spekker)					
9,5 / 9,4 / 9,6	9,0 / 9,3	12,3	10,02 / 10,20	10,13 / 10,0	0,050 / 0,050
9,6 / 9,4 / 9,5	8,5 / 8,7 / 8,5	12,3	10,02 / 10,02	10,09 / 9,97	0,050 / 0,050
8,9 / 9,0 / 9,7	8,5 / 8,5 / 8,7				0,050 / 0,055
9,8 / 9,7 / 9,5 / 9,4					0,052 / 0,050
9,6 / 9,4 / 9,5					0,050 U. T.

Spectrophotométrie d'anions chromatographiés et elués (après séparation) — mesures au Beckman

Bore (carmin)	Molybdène (thiocyanate de potassium)	Vanadium (ac. phospho-tungstique)	Chrome (diphényl-carbazide)	Tungstène (dithiol)
Quantités mises en solution en μg				
10,0	10,0	11,0 (0,045 U.T.)	10,0	10,0
Quantités retrouvées en μg ou en unités du tambour (Spekker)				
9,82 / 9,74 / 9,82	10,2 / 10,1	0,046 / 0,048	9,92 / 9,92	10,1 / 9,9 / 9,9
9,91 / 9,85 / 9,86	10,1 / 10,00	0,047 / 0,047	9,8 / 10,06	10,1 / 10,2 / 10.3
10,02 / 10,20	10,00 / 10,2	0,047 / U.T.	10,00 / 9,82	9,8 / 10,0 / 9,9
	9,85 / 10,2			10,2 / 10,0 / 10,3

Dosage directe des éléments sur papier après séparation chromatographique

Titrage		Photométrie		Spectrophotométrie
Molybdène	Vanadium	Cobalt	Vanadium	Cobalt
Quantités d'éléments engagées en μg				
10,00	9,97	1,00	2,00	3,00
densité optique				
Quantités d'éléments retrouvés après séparation chromatographique				
9,94 / 9,88	10,00 / 9,78	0,98/0,98	1,98 / 2,08 / 2.00	0,064 / 0,063 / 0,064
10,08	9,94			0,065 / 0,063 / 0,064
9,94				0,064 / 0,062 / 0,063
				0,064 / 0,065 / 0,064
				0,066 / 0,064 / 0,065
				0,064 / 0,065 / 0,063

Ces chiffres ne sont pas l'effet d'un heureux hasard, ni celui d'une sélection, ils sont l'image d'un travail normal, simple, automatique, accessible à n'importe quel opérateur informé. Les mises au point réalisées dans chaque cas, se sont faites par des voies expérimentales et absolument différentes de celles habituellement suivies pour un travail de mise au point d'une méthode classique. Il apparait que les résultats découlant d'une *chromatographie quantitative sur papier sont toujours meilleurs et plus reproductibles* que ceux provenant des mêmes dosages sans chromatographie. Ce fait, joint à l'actuelle possibilité de dosage direct des taches chromatographiées donnent plus de poids encore en faveur de l'adoption généralisée de la chromatographie comme microméthode d'analyse. L'application de cette technique quantitative sur papier a permis l'élargissement de nos connaissances, tant théoriques que scientifiques, artistiques médicales et pratiques, dans une mesure qui n'a jamais été atteinte

par aucune autre technique. Des sciences nouvelles sont nées grâce à elle, à cause de son pouvoir de pénétration au niveau des micro et des ultra microquantités, ainsi que dans les domaines inaccessibles aux méthodes purement chimiques. Des produits, jusqu'ici, jamais encore isolés l'ont été sur papier, verifiant ainsi leur existance théorique prévue. S'il en est ainsi, on peut dire que par l'échelle de travail, la chromatographie sur papier est une micro méthode. Elle l'est encore par les critères qui sont ceux de toute véritable méthode microchimique.

Sa portée étant générale, on se demande comment il est possible de l'intégrer dans la discipline que l'on nomme la *Microchimie*, si l'on ne veut considèrer cette dernière que comme technique analytique ou microanalytique? S'il est vrai que la microanalyse a révolutionné les recherches biologiques, que dire des effets produits sur toutes les sciences par la chromatographie quantitative sur papier? Ce serait une erreur de continuer à ne considérer de la microchimie que le côté microanalytique, car on réduirait de ce fait son potentiel et ses acquisitions.

Lentement, mais surement, l'esprit et l'intelligence humaine s'ouvrent à la verité. Cette conception plus large de la Microchimie apparaitra en son temps comme indispensable, de même que la place qui revient à cette discipline dans l'organisation générale des sciences. Ce mouvement de vérité peut être endigué pendant un certain temps, mais il doit normalement se développer par la force même des choses.

Résumé

Par des voies totalement différentes de celles suivies dans le travail chimique ou analytique classique et des moyens originaux, la *Chromatographie quantitative sur papier* s'est développée. A l'échelle du microgramme et même pour des quantités parfois mille fois plus faibles, des réalisations d'une étonnante simplicité et d'une reproductibilité remarquable ont été faites. Cette technique possède tous les caractères d'une microtechnique parfaite, elle est douée d'une portée générale: théorique et pratique; organique, inorganique; préparative ou synthétique, analytique; qualitative et quantitative. Ce cas démontre la nécessité d'élargir la conception microchimique au delà de la notion de microanalyse et d'analyse.

Zusammenfassung

Die Entwicklung der quantitativen Papierchromatographie verlief durchaus verschieden von der der klassischen Analytik und mit Hilfe durchaus origineller Mittel. Im Mikrogramm-Maßstab und auch für tausendfach geringere Mengen wurden Verfahren von erstaunlicher Einfachheit und bemerkenswerter Reproduzierbarkeit ausgearbeitet. Diese haben die charakteristischen Merkmale mikrochemischer Arbeitsweise und sind von allgemeiner Bedeutung in theoretischer und praktischer Hinsicht, für organische und

anorganische, präparative und synthetische, qualitative und quantitative Aufgaben. Darin zeigt sich die Notwendigkeit, den Begriff der Mikrochemie über den der Analytik bzw. Mikroanalytik hinaus auszudehnen.

Summary

Quantitative paper chromatography has developed by ways that are totally different from those followed in chemical or classical analytical procedures. Entirely original means have been employed. On a microgramm scale and even for amounts that sometimes are a thousand times less, the results accomplished are of astounding simplicity and remarkably reproducible. This technique has all the character of a microtechnique. When perfected it is of general application: theoretical and practical; organic, inorganic; preparative or synthetic; analytical, qualitative, quantitative. This instance demonstrates the necessity of enlarging the microchemical concept beyond that of the notion of microanalysis and analysis.

Discussion

H. *O. Flunt* (Bludenz): Sie haben über den Einfluß der Lösungsmittel und der Papierqualität auf die Reproduzierbarkeit der Chromatogramme gesprochen; es gibt z. B. Systeme mit Wasser gemischter organischer Lösungsmittel, wie man sie auch in der Destilliertechnik für chromatographische Auftrennungen verwendet; dort spielt die Temperaturkonstanz eine sehr große Rolle. Ist bei Ihren Versuchen die Temperatur nicht sehr wichtig?

Mlle. *A. Lacourt:* Ja, die Temperatur ist sehr wichtig.

H. *O. Flunt:* Haben Sie optimale Temperaturen bei der Ausarbeitung der Verfahren gefunden?

Mlle. *A. Lacourt:* Es wurde durchwegs bei 20° unter Verwendung von Thermostaten gearbeitet. Auch die Luftfeuchtigkeit muß konstant gehalten werden.

Bibliographie

[1] *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **36/37**, 29 (1951).

[2] *F. F. Runge*, Farbenchemie, Vol. 3. Berlin: 1850; Der Bildungstrieb der Stoffe. 1855.

[3] *R. Consden*, *A. H. Gordon* et *A. J. P. Martin*, Biochemic. J. **35**, 1358 (1941).

[4] *A. Lacourt* et *P. Heyndryckx*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 630.

[5] *A. Lacourt*, *G. Sommereyns* et *G. Wantier*, Analyst **77**, 943 (1952).

[6] *A. Lacourt*, Ind. chim. Belge **20** (3), (1955).

[7] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press. 1949.

[8] *G. N. Kowkabany* et *H. G. Cassidy*, Analyt. Chemistry **22**, 817 (1950).

[9] *F. H. Pollard* et *J. F. W. McOmie*, Chromatographic Methods of Inorganic Analysis. London: Butterworths. 1953. *E.* et *M. Lederer*, Chromatography. Amsterdam: Elsevier. 1953. p. 9, 21 et 80. *N. F. Kember* et *R. A. Wells*, Nature **171**, 512 (1955).

[10] *A. Lacourt*, *G. Sommereyns*, *E. De Geyndt*, *J. Baruh* et *J. Gillard*, Mikrochem. **34**, 215 (1949).

[11] *A. Lacourt*, *G. Sommereyns* et *J. Soete*, Mikrochem. **38**, 348 (1951).

[12] *A. Lacourt*, *G. Sommereyns*, *E. De Geyndt*, *J. Gillard* et *J. Baruh*, Nature **163**, 999 (1949).

[13] *J. N. Balston* et *B. E. Talbot*, A Guide to Filter Paper Chromatography. London: H. Reeve Ansel. 1952.

[14] *A. Lacourt, G. Sommereyns, A. Stadler-Denis* et *G. Wantier*, Mikrochem. **40**, 268 (1953). *A. Lacourt*, Ind. chim. Belge **18**, 687 (1953).

[15] *A. Lacourt* et *G. Sommereyns*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 604.

[16] *A. Lacourt, G. Sommereyns* et *M. Claret*, Mikrochem. **38**, 444 (1951).

[17] *F. Feigl*, Spot Tests. 4e ed., Vol. I. Amsterdam: Elsevier. 1954.

[18] *E. De Geyndt*, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles. 1950.

[19] *A. Lacourt*, Ind. chim. Belge **18**, 1046 (1953).

[20] *A. Lacourt* et *G. Sommereyns*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 550.

[21] *A. Lacourt, G. Sommereyns* et *G. Wantier*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 240.

[22] *A. Lacourt, G. Sommereyns* et *E. De Geyndt*, Mededel. Vlaamse chem. Ver. **1950**, 91.

[23] *F. H. Burstall* et *R. A. Wells*, Analyst **76**, 396 (1951).

[24] *A. Lacourt* et *P. Heyndrickx*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 62.

[25] *F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, H. M. Stevens* et *J. G. Maddock*, J. Chem. Soc. London **1953**, 1338.

[26] *A. Lacourt*, Ind. chim. Belge **20**, 3 et 4 (1955).

[27] *A. Lacourt, G. Sommereyns* et *G. Wantier*, C. r. acad. sci., Paris **232**, 2426 (1951).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Die mikromaßanalytische Bariumsulfatbestimmung

Von

H. Ballczo und G. Doppler

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 2. Mai 1955)

Nicht selten kommt der Analytiker in die Lage, auch kleinere Mengen Bariumsulfat quantitativ bestimmen zu müssen. Dabei ist oft die Absolutmenge so gering, daß eine direkte Auswaage (weniger als 10 mg) ohne Benützung einer Mikrowaage nur mit geringer Genauigkeit erfolgen kann. Unter 500 μg wird diese Mengenbestimmung jedoch auch mit der Mikrowaage zu ungenau. Dazu kommt noch, daß das Bariumsulfat in vielen Fällen durch Fremdionen verunreinigt ist. So findet man im Bariumsulfat anläßlich einer Sulfat- oder Bariumbestimmung Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle ebenso wie solche von dreiwertigen Ionen (Aluminium, Eisen) oder gelegentlich der Bestimmung eines unlöslichen Analysenrückstandes auch unlösliche Metalloxyde und -sulfate. Die genaue Ermittlung des Gewichtes ergibt somit keine richtigen Anhaltspunkte für den wirklichen Gehalt an reinem Bariumsulfat. Es bestand daher das dringende Bedürfnis, eine Aufschlußmethode zu finden, die das Bariumsulfat möglichst direkt ohne Abtrennung eines unlöslichen Schmelzanteiles, wie er ja bei dem üblichen Kaliumnatriumcarbonataufschluß unvermeidlich ist, zu lösen gestattet. Nach genauer Durchforschung aller Möglichkeiten gelang dies tatsächlich durch Verwendung von Natriummetaphosphat als Aufschlußmittel[1]. Dieses eignet sich, um das Bariumsulfat in einfacher Weise unter Freisetzung von Schwefeltrioxyd in das Bariumnatriumphosphat umzuwandeln.

$$BaSO_4 + NaPO_3 = BaNaPO_4 + SO_3 \uparrow$$

Dieser Aufschluß erfolgt bei 1000° C im elektrischen Ofen in wenigen Minuten. Sein Vorteil liegt nicht nur in der direkten Auflösung der Bariumionen (und damit ihrer komplexometrischen Bestimmung),

sondern auch sämtlicher als Verunreinigung noch vorhandener Begleitionen, die ebenfalls als säurelösliche Phosphate vorliegen. Ohne Aufschluß ist das Bariumsulfat nur äußerst schwer, und zwar auch nur in frisch gefälltem Zustand, also nicht geglüht, und nur mit genügend großem Überschuß an Komplexon III in Lösung zu bringen[2].

Nach dem Aufschluß hingegen ist das gebildete Bariumnatriumphosphat in wenig Salzsäure leicht löslich und kann mit einem Überschuß an Komplexon-III-lösung komplex abgebunden werden. Der Überschuß wird hernach mit einer gestellten Magnesiumchloridlösung zurückgemessen. Während man bei der komplexometrischen Bestimmung des Bariumions die Alkaliionen nicht miterfaßt und somit den reinen Bariumwert erhält, ist dies bei Anwesenheit anderer Verunreinigungen nicht mehr der Fall. Doch lassen sich Aluminium sowie auch kleinere Mengen von Eisen und Mangan durch Zugabe von etwas Triäthanolamin[3] ohne Nachteil für die Bestimmung des Bariums vorher komplex abbinden. In ähnlicher Weise kann man auch bei Anwesenheit von Blei, Wismut, Antimon oder Zinn diese Metalle durch Zugabe des ausgezeichneten Tarnmittels Dimerkaprol[4], einem 2,3-Dimerkaptopropanol, das als BAL (British-Anti-Lewisit) oder Dikaptol bekannt ist, wirksam maskieren. Das Dimerkaprol bildet mit Hg, Cd, Zn, As, Sb, Sn, Pb und Bi in schwach saurer Lösung weiße oder gelb gefärbte Niederschläge, die sich in Ammoniak farblos bzw. mit schwach gelber Farbe auflösen. Die so erhaltenen Komplexe sind beständiger als die entsprechenden Metallkomplexonate und können daher bei der komplexometrischen Bariumbestimmung wirksam zur Maskierung dieser Metalle Verwendung finden. Etwas schwieriger gestaltet sich die Aufarbeitung des aufgeschlossenen und durch Strontiumionen verunreinigten Bariumsulfates. Jene würden nämlich mit dem Barium gleichzeitig erfaßt. In diesem Falle muß das Barium

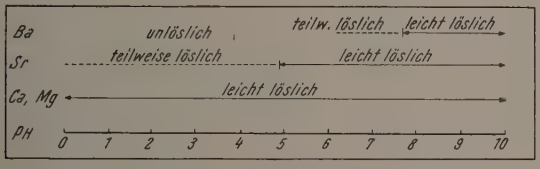


Abb. 1. Löslichkeit der Erdkalisulfate in Komplexon

nochmals selektiv aus der mit Komplexon versetzten Aufschlußlösung bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6 als Sulfat ausgefällt werden. Wie obenstehende Abbildung darlegt, konnte ermittelt werden, daß von den Sulfaten der Erdalkalien in dem oben genannten pH-Intervall einzig das Bariumsulfat aus der mit Komplexon versetzten Lösung quantitativ

ausfällbar ist. Diese Methode liefert vortreffliche Resultate, solange nur ganz geringe Strontiummengen abgetrennt werden müssen.

Wie *R. Přibil* und *Z. Roubal*[4] erst kürzlich mitteilten, können durch eine Summenbestimmung aller vorhandenen Kationen sowie durch geeignete Wahl der Maskierungsmittel unter Umständen auch mehrere Verunreinigungen nebeneinander quantitativ erfaßt werden.

Obwohl man heute schon einige direkte komplexometrische Bestimmungsmethoden des Bariumions kennt (*T. J. Manns*[5] titriert Barium gegen Eriochromschwarz T mit Magnesiumkomplexonatlösung, *R. Sijderius*[6] nach Zusatz einer bestimmten Magnesiumkomplexonmenge ebenfalls gegen Eriochromschwarz T direkt und *G. Schwarzenbach* und Mitarbeiter[7] verwenden Phthaleinkomplexon als Indikator), konnten wir aus Gründen der Löslichkeit des vorliegenden Bariumnatriumphosphats doch nur eine indirekte Bestimmungsmethode wählen. Die ersten Versuche, das Barium gegen Phthaleinkomplexon mit eingestellter Barium- bzw. Calciumchloridlösung zurückzutitrieren, schlugen wegen des schlechten Endpunktes und des Ausfallens der Erdalkalisalze (30- bis 50%ige alkoholische Lösung!) fehl[1].

Die einzig mögliche Rücktitration des Bariumkomplexonates mit einer genau eingestellten Magnesiumchloridlösung beruht auf der Tatsache der sehr kleinen Komplexbildungskonstanten des Bariums gegenüber Eriochromschwarz T und der äußerst starken Komplexbildung des Magnesiums mit diesem Farbstoff. So ist es unmöglich, das Barium aus seinem einmal gebildeten Komplexonkomplex bei Anwesenheit von Eriochromschwarz T zu verdrängen, obwohl der Magnesiumkomplexonatkomplex um praktisch eine Zehnerpotenz stärker ist als der entsprechende Bariumkomplexonatkomplex.

$$\begin{array}{rcccc} & \mathrm{Mg\ Erio} + \mathrm{BaH_2Y} & \rightleftharpoons & \mathrm{MgH_2Y} + \mathrm{Ba\ Erio} \\ \log K: & 7{,}0 \qquad 7{,}76 & & 8{,}69 \qquad 2 & \\ & 14{,}76 & > & 10{,}69 & \end{array}$$

Die Reaktion kann nicht ablaufen, da das Produkt der Komplexbildungskonstanten auf der linken Seite um einige Zehnerpotenzen größer ist als das auf der rechten Seite. Dazu kommt noch der Vorteil, daß bei der Rücktitration keine Komplexumbildung notwendig ist und der erste Überschuß an Magnesiumionen sofort durch die Bildung des sehr festen Eriochromschwarz-T-Komplexes sichtbar gemacht wird. Deshalb muß auch, zum Unterschied von der direkten Titration, wie sie *T. J. Manns* und Mitarbeiter[5] empfohlen haben — sie titrierten mit Magnesiumkomplexonat in der Hitze —, nicht erwärmt werden. So erfolgt der Umschlag sehr scharf und rasch und ist auch noch im Bereiche sehr verdünnter Lösungen (0,001-m) gut zu erkennen.

Er wurde von uns[1] noch insofern verbessert, als wir durch Zusatz

von Tropäolin 00, das wir im Gewichtsverhältnis 1 : 2 mit Eriochromschwarz T vermischten, einen visuell viel besser wahrnehmbaren Umschlag von blaugrün über ein reines Grau nach Rot erhielten. Der Indikator wurde nach dem bewährten Vorschlag von *Flaschka*[8] in fester Form durch Verdünnen mit der 500fachen Menge festen Natriumchlorids bereitet. Von dieser Mischung wurden je Titration, das ist für je 25 ml Titrationsvolumen, ca. 30 mg zugesetzt.

Nach genauen Vorversuchen sind für eine Menge bis zu 5 mg Bariumsulfat 100 mg Natriummetaphosphat bei einer Glühdauer von höchstens 15 Minuten (1000° C) zum vollständigen Aufschluß ausreichend. Die erhaltene Schmelze muß noch zweimal unter Zugabe von wenig verdünnter Salzsäure am Mikrowasserbad zur Trockene verdampft werden, um die noch vorhandenen Metaphosphationen, die den Umschlag beeinträchtigen oder sogar vollständig verhindern können, in das für die nachfolgende Titration völlig unschädliche Orthophosphation zu überführen. Die überschüssige Salzsäure sowie das entstandene Natriumdihydrogenorthophosphat werden unter Zusatz einer genau bekannten Komplexon-III-lösung und etwa 30 mg des neuen festen Mischindikators mit konzentriertem Ammoniak tropfenweise von rot nach blaugrün alkalisiert. Nach Zugabe von 1 ml Pufferlösung (Ammoniumchlorid-

Tabelle 1. Komplexometrische Bariumbestimmung durch Rücktitration[1]

Versuch Nr.	ml Verbrauch an 0,01-m* $MgCl_2$-Lösung			mg Barium		Fehler	
	V_1	V_2	V_1-V_2	gegeben	gefunden	in mg	in %
38	6,048	4,650	1,398	1,976	1,981	+ 0,005	+ 0,25
44	6,055	4,660	1,395	1,976	1,977	+ 0,001	+ 0,05
62	3,040	1,648	1,392	1,976	1,973	— 0,003	— 0,15
43	3,040	2,343	0,697	0,988	0,988	± 0,000	± 0,00
61	3,040	2,340	0,700	0,988	0,992	+ 0,004	+ 0,41
42	3,040	2,763	0,277	0,395	0,393	— 0,002	— 0,51
16	5,038	4,821	0,217	0,293	0,295	+ 0,002	+ 0,68
35	3,032	2,892	0,140	0,198	0,199	+ 0,001	+ 0,51
69+	9,65	8,30	1,35	0,198	0,200	+ 0,002	+ 1,01
67+	9,65	8,95	0,70	0,1027	0,1035	+ 0,0008	+ 0,78
68+	9,65	8,98	0,67	0,1027	0,0990	— 0,0037	— 3,60
75+	9,62	8,90	0,72	0,1027	0,1065	+ 0,0038	+ 3,70
76+	9,62	8,92	0,70	0,1027	0,1035	+ 0,0008	+ 0,78
65+	9,65	9,30	0,35	0,0514	0,0517	+ 0,0003	+ 0,58
66+	9,65	9,29	0,36	0,0514	0,0532	+ 0,0018	+ 3,50

* Als Titrator wurde eine durch Doppeltitration gestellte 0,01-m bzw. bei den mit + bezeichneten Versuchen 0,001-m $MgCl_2$-Lösung verwendet. Das Titrationsvolumen betrug 25 bis 30 ml.

Ammoniak-Puffer für $p_H = 10$)[9] wird hierauf das überschüssige Komplexon mit 0,01- bzw. 0,001-m Magnesiumchloridlösung in der Kälte zurücktitriert. Dabei wird nach den Regeln der Doppeltitration[10] die gleiche Zusatzmenge an Komplexon-III-lösung unter den gleichen Bedingungen wie bei der Hauptprobe mit der Magnesiumchloridmaßlösung auf den gleichen Grau- bzw. Rotton titriert, wodurch der Indikatorfehler praktisch ausgeschaltet wird (vgl. Tabelle 1).

Das Natriummetaphosphat wurde vorher durch Erhitzen eines analysenreinen Natriumammoniumhydrogenorthophosphats auf 1000° C im Platintiegel im Elektroofen bereitet, nach dem Abschrecken pulverisiert und im Exsikkator gut verschlossen aufbewahrt.

Eine Anwendung dieses maßanalytischen Bestimmungsverfahrens ergab sich anläßlich der Bariumspurenbestimmung im Badener Mineralwasser (Josefsbadquelle) (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Analyse der Badener Josefsbadquelle. Komplexometrische Bariumbestimmung (Bariumsulfat)

Nr.	Angewendete Wassermenge ml	ml Verbrauch an 0,001-m $MgCl_2$-Lösung			Barium gefunden µg/l
		V_1	V_2	V_1-V_2	
1	2927,1	10,250	8,981	1,269	59,6
2	2000,0	10,250	9,388	0,862	57,8

Dabei wurde erstmalig versucht, die geringen Bariummengen ohne vorhergehende Anreicherung an einer alkalisch vorbehandelten Aluminiumoxydsäule an der Spezialaluminiumoxydsäule[11], wie sie durch Behandeln von standardisiertem Aluminiumoxyd mit 0,1-n Salpetersäure leicht zu erhalten ist, direkt festzuhalten. Genaue diesbezügliche Voruntersuchungen ergaben, daß außer den Bariumionen und einer Spur Eisen keine anderen Ionen an dieser Säule haften bleiben. Magnesium kann bis zu einer Konzentration von 100 µg/ml, Strontium bis zu einer solchen von 200 µg/ml und Calcium bis zu einer Konzentration von rund 150 µg/ml gleichzeitig vorhanden sein, ohne an der Säule zurückgehalten zu werden. Diese Konzentrationsgrenzen sind nun tatsächlich in den meisten Fällen bis auf die Konzentration der Calciumionen nicht überschritten, so daß sich im salpetersauren Eluat neben Barium noch geringe Mengen an Calcium, Aluminium und an Alkalimetallionen neben einer Spur Eisen vorfinden. Will man nun das Bariumion nicht durch konzentrierte Salpetersäure[11] ($d = 1{,}450$) oder, was bedeutend bequemer ist, durch Eisessig[12] von den übrigen Ionen abtrennen, so ist man durch die Anwesenheit der Calciumionen gezwungen, das Barium am besten als Sulfat bei Anwesenheit von Komplexon (wenige ml 0,1-m) in der Hitze mit

verdünnter Schwefelsäure auszufällen. Das nach dem Filtrieren und Waschen mit verdünnter schwefelsaurer (0,1-n) Komplexonlösung (0,01-m) — ein nochmaliges Eindampfen mit konzentrierter Schwefelsäure und darauffolgendes kurzes Glühen ist nicht unbedingt erforderlich — erhaltene Bariumsulfat wird mit wenig Natriummetaphosphat 15 Minuten bei 1000° C geglüht, mit Salzsäure (10 ml 1-n) aufgenommen und zweimal auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft. Nach dem Überspülen in das Titrationsgefäß und dem Zusatz einer genau abgemessenen Menge Komplexon-III-lösung sowie etwa 30 mg Mischindikator[1] wird diese Lösung mit konzentriertem Ammoniak von rot nach blaugrün gebracht (alkalisiert), mit 1 ml Pufferlösung ($p_H = 10$) sowie einigen Tropfen Triäthanolamin (zur Tarnung etwa noch mitgefällter Verunreinigungen) versetzt und mit der 0,001-m Magnesiumchloridlösung auf den ersten Grauton zurücktitriert.

Diese Methode erlaubt noch die Erfassung von rund 60 μg Barium mit einem maximalen Relativfehler von $\pm 3\%$, während die sonst mögliche oxydimetrische Bestimmung des Bariums als Chromat (Rücktitration des Überschusses an Eisen(II)ionen in perchlorsaurer Lösung mit 0,01-n Kaliumpermanganatlösung gegen Ferroin) nur etwa die zehnfache Menge an Barium bei gleicher Genauigkeit zu erfassen gestattet.

Zusammenfassung

Durch ein einfaches Aufschlußverfahren mit Natriummetaphosphat gelang es nicht nur, die für die Bestimmung des Bariumions beste Bestimmungsform des Bariumsulfats auch in kleinsten, nicht mehr genau genug wägbaren Mengen maßanalytisch (Komplexon III) durch Rücktitration mittels einer genau eingestellten Magnesiumchloridlösung zu erfassen, sondern darüber hinaus durch komplexe Abbindung von Fremdionen auch verunreinigtes Bariumsulfat genau zu analysieren.

Die Bestimmung des Bariums erfolgt nach Abbindung mit Komplexon III und Rücktitration mit 0,01- bzw. 0,001-m Magnesiumchloridlösung gegen einen verbesserten Mischindikator, der, durch Zusatz von Tropäolin 00 zu Eriochromschwarz T erhalten und in fester Form zugesetzt, einen scharfen Umschlag von grün auf rot erzeugt.

Dieses Verfahren wurde am Beispiel einer Bariumbestimmung in der Badener Josefsbadquelle erprobt. Dabei wurde erstmalig die direkte Anreicherung von Bariumspuren an einer mit 0,1-n Salpetersäure vorbehandelten Aluminiumoxydsäule mit Erfolg angewandt.

Summary

A simple decomposition process by means of sodium metaphosphate made possible the titrimetric determination of quantities of barium sulfate which are too small to be weighed accurately. Complexone III is used and the

back titration is made with an accurately standardized solution of magnesium chloride. Furthermore, this procedure permits the accurate analysis of barium sulfate by complex binding of the impurities.

The determination of barium follows after complexing with complexone III and back titrating with 0.01 or 0.001 *M* magnesium chloride solution in the presence of an improved indicator. The latter is prepared by adding tropaeolin 00 to eriochrome black T. It is added in solid form, and gives a sharp change from green to red.

This procedure was tested on a sample of water from the Baden Josefsbadquelle. For the first time, the direct accumulation of traces of barium on a column of alumina (pretreated with 0.1 *N* nitric acid) was used with success.

Résumé

La mise en oeuvre d'une technique d'attaque simple par le métaphosphate de sodium, a permis non seulement de déterminer l'ion baryum du sulfate de baryum pur sur des quantités insuffisantes pour être pesées avec précision, par volumétrie avec le complexon III et dosage en retour par une solution de chlorure de magnésium titrée, mais également d'effectuer un dosage précis sur un sulfate de baryum impur après élimination des ions étrangers par liaison dans un complexe.

Le dosage du baryum est effectué après l'avoir complexé avec le complexon III par titrage en retour à l'aide d'une solution de chlorure de magnésium 0,01 ou 0,001 M en présence d'un indicateur mixte que l'on introduit à l'état solide et qui vire du vert au rouge grâce à l'addition de tropéoline 00 au noir ériochrome T.

Cette méthode a été éprouvée à titre d'exemple par le dosage du baryum dans l'eau de la source Josefsbad de Baden. A cette occasion, on a employé avec succès, pour la première fois, une technique de concentration directe de traces de baryum sur une colonne d'alumine préalablement traitée par l'acide nitrique 0,1 N.

Literatur

[1] *H. Ballczo* und *G. Doppler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 403.

[2] *W. M. Budde* und *S. J. Potempa*, Analyt. Chemistry **22**, 1072 (1950).

[3] *R. Přibil*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **19**, 58, 465 (1954).

[4] *R. Přibil* und *Z. Roubal*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **19**, 1162 (1954).

[5] *T. J. Manns*, *M. U. Reschowsky* und *A. J. Certa*, Analyt. Chemistry **24**, 908 (1952).

[6] *R. Sijderius*, Analyt. Chim. Acta **10**, 517 (1954).

[7] *G. Anderegg*, *H. Flaschka*, *R. Sallmann* und *G. Schwarzenbach*, Helv. Chim. Acta **37**, 113 (1954).

[8] *H. Flaschka* und *W. Schöniger*, Z. analyt. Chem. **133**, 321 (1951).

[9] *G. Schwarzenbach* und *H. Flaschka*, Titrationen mit Hilfe von Komplexonen. B. Siegfried A. G., Zofingen, Schweiz. *H. Flaschka*, Österr. Chem.-Ztg. **54**, 234 (1953).

[10] *H. Ballczo*, Z. analyt. Chem. **134**, 321 (1951).

[11] *H. Ballczo* und *H. Muthenthaller*, Mikrochem. **39**, 152 (1952). *H. Ballczo* und *W. Schenk*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 163.

[12] *G. Doppler*, Dissertation, Wien 1955; vgl. *B. Sansoni*, Angew. Chem. **66**, 342 (1954).

Laboratoire de recherches micro-analytiques. Paris, 5e
11, rue Pierre Curie

Premières applications des spectres d'absorption infrarouges réalisés sur une goutte de solution aqueuse

Par

Clément Duval

Avec 1 figure

(Reçu le 16 Juillet 1955)

Lorsqu'en 1938, nous avons examiné la réalisation des spectres d'absorption infrarouges sur les poudres, méthode qui a pris depuis un développement inattendu, nous nous sommes vite rendus compte qu'elle souffrait deux exceptions importantes: l'emploi de substances très dures et des substances très déliquescentes. Le premier obstacle a été vaincu en pulvérisant très finement la substance avec les moulins dits «colloïdaux». Toutefois, nous n'avions pas pu préparer les spectres de substances comme le perchlorate de magnésium qui fixent l'eau immédiatement, dépolissent les lamelles de sel gemme ou de chlorure de potassium. L'étude des spectres en solution aqueuse semble offrir cependant de nombreux avantages. Elle pourrait permettre de trouver des réactions «à la goutte» spécifiques pour chaque anion ou pour des mélanges d'anions, de suivre *in situ* des réactions lentes sans effectuer aucun prélèvement, d'étudier des liquides biologiques rares sans évaporer ou sans ajouter de réactifs détruisant nécessairement les équilibres.

Nous avons essayé de confectionner des cuves à parois de matières plastiques, mais, ces corps étant formés habituellement de hauts polymères organiques, absorbent fortement. Nous avons ensuite fabriqué par coulée des lamelles de chlorure d'argent qui sont suffisamment transparentes pour l'infrarouge, mais leur exposition à la partie visible et ultraviolette du spectre de la source les altère rapidement; de plus, l'emploi de nombreuses substances (ammoniaque, cyanures, thiosulfates, etc.) se trouve prohibé. Nous pensons alors avoir résolu le problème en

prenant pour faire les cuves deux lamelles de bromo-iodure de thallium, corps rouge-orangé dans le visible, appartenant au système cubique, inaltéré par l'eau et la plupart des solutions aqueuses, même par l'eau de Javel et suffisamment transparente dans la région qui va nous occuper.

Les cations simples sont transparent dans la région choisie de $900-1500\,cm^{-1}$ mais la plupart des anions minéraux y présentent une ou deux bandes rapportées le plus souvent aux vibrations de valence. Nous nous sommes servi des nombreux spectres publiés depuis 1940 avec *J. Lecomte* notamment dans le Bulletin de la Société chimique de France. Jusqu'ici, nous avons pu, sur de nombreux exemples vérifier le fait, non évident mais très important pour ce qui suit: *Un même corps anhydre, non combinable à l'eau, donne exactement le même spectre infrarouge à l'état de poudre ou en solution aqueuse* (ou dans l'eau lourde). Lorsqu'on dilue la solution, la forme des bandes change mais non la longueur d'onde des maxima d'absorption.

I. Réactions à la goutte

Nous étudierons dans cette Note les ions suivants:

SO_4^{--} SO_4H^- $S_2O_8^{--}$ CO_3^{--} CO_3H^- ClO_3^- ClO_2^- PO_4^{---} PO_4H^{--} $PO_4H_2^-$

seuls ou en mélange.

L'appareil utilisé est le spectromètre Perkin-Elmer 12C équipé avec un prisme de sel gemme. Les cuves sont faites avec deux plaques circulaires de 2,4 cm de diamètre de bromo-iodure de thallium emprisonnant une goutte bien calibrée de 1/100 ml. Nous opérons donc avec une couche d'environ 0,02 mm ne renfermant souvent que quelques microgrammes de substance dissoute.

L'opération complète: préparation d'une cuve avec l'eau bidistillée, inscription du spectre à vide, confection de la cuve avec la goutte de solution, enregistrement de la portion de spectre correspondant au corps cherché sur 20 cm de long au maximum, étalonnage des bandes tracées, identification, ne dure que 17 à 20 mn et l'on conserve un document traduisant fidèlement l'état ionique actuel de la microgoutte de solution aqueuse. Pour les essais effectués en série, quatre minutes suffisent.

Ion sulfurique, SO_4^{--}: Les essais ont porté sur des solutions aqueuses de sulfate de potassium. On observe une bande forte pour $1103\,cm^{-1}$ (voir la courbe en trait plein de la figure 1). Celle-ci est encore visible pour une teneur de 50 μg dans la goutte de 0,01 ml. Elle se retrouve dans le spectre de l'hydrogénosulfate seul parmi tous les dérivés du soufre. Nous verrons plus loin son utilité pour suivre une réaction de l'iodométrie.

Ion peroxydisulfurique, $S_2O_8^{--}$: Les mesures sont faites avec le sel de potassium qui présente à sec ou en solution aqueuse (ceci est très impor-

tant pour la suite) deux bandes fortes pour 1048 et 1269 cm^{-1} (voir courbe en bâtons rompus sur la figure 1). Ces deux bandes disparaissent au-dessous de 24 μg dans une goutte, la bande de 1269 restant toujours plus longtemps visible que l'autre.

Mélange sulfate + peroxydisulfate: Les trois bandes qui viennent d'être signalées coexistent et à la même place exactement. Les limites de dilution sont les mêmes strictement qu'avec les constituants individuels. Les chiffres donnés indiquent que l'on peut rechercher une trace de peroxydisulfate même quand la bande des sulfates a disparu.

Ion hydrogénosulfurique, SO_4H^-: Le sel de potassium présente trois bandes fortes dans la région suivie pour 1051, 1103 et 1200 cm^{-1}, la seconde étant commune, comme nous l'avons dit, à l'ion sulfurique; cependant, suivant les concentrations, la bande médiane peut être décalée jusqu'à 1111 cm^{-1}. La bande de 1051 cm^{-1} est ultime et permet de déceler 250 μg dans la goutte.

Mélange sulfate + hydrogénosulfate: Les trois bandes précédentes sont en présence, avec 1103 très forte tandis que les deux autres restent faibles quand on associe les deux sels à poids égal de soufre. Les limites de caractérisation restent les mêmes.

Ion carbonique, CO_3^{--}: Pas de bande dans la région choisie.

Ion hydrogénocarbonique, CO_3H^-: On opère avec le carbonate mono potassique $KHCO_3$ qui présente une bande forte à 1016 cm^{-1} permettant de déceler 250 μg de sel dans la goutte.

Cette bande permet de déceler, en solution, d'autres sels de la même famille comme celui de calcium, même lorsque le sel correspondant n'a pas été isolé à l'état solide.

Mélange carbonate + hydrogénocarbonate: La bande précédente se déplace légèrement à 1012 cm^{-1}. Pour déceler aussi le carbonate, il faudra choisir une région que nous allons préciser dans un mémoire ultérieur.

Ion chlorique: Tous les chlorates sont solubles et fournissent une bande intense souvent difficile à pointer avec précision mais dont le minimum se situe aux environs de 969 cm^{-1}. Pour le sel de potassium, la limite de dilution est encore 250 μg dans la goutte.

Ion chloreux, ClO_2^-: Les chlorites ne présentent pas de bande dans la région choisie.

Mélange chlorate + chlorite: La bande de 969 cm^{-1} n'est pas modifiée. Il y a ainsi, par son observation, le moyen de savoir si le chlorite s'est dismuté en solution. La limite de dilution pour le chlorate reste inchangée.

Ions orthophosphoriques: Quelle que soit la dilution, les deux ions PO_4^{---} et PO_4H^{--} *donnent exactement le même spectre en solution aqueuse*, soit la bande d'intensité moyenne pour 991 et la bande forte pour 1080 cm^{-1}. Il y a de bonnes raisons de croire que le phosphate trisodique par exem-

ple, indépendamment de la carbonatation éventuelle, se transforme instantanément en phosphate disodique en solution aqueuse et pourtant, ces deux sels, comme d'ailleurs ceux de potassium, présentent des spectres différents à l'état sec:

Na_3PO_4: 937 (f) 1014—1032 (F) 1050 (f) 1069 (f)
Na_2HPO_4: 861 (TF) 946 (TF) 1080 (F) 1160 (F)

Ce dernier exemple nous montre combien un sel susceptible de s'hydrater voit son spectre se modifier en se dissolvant dans l'eau.

Les deux phosphates sont donc *indiscernables* en solution aqueuse à l'aide du spectre infrarouge dans cette région. La limite de dilution est 62 μg dans une goutte (compté en phosphate disodique anhydre).

L'ion $PO_4H_2^-$ présente, tant à sec qu'en solution aqueuse, un spectre tout différent des précédents:

937 (f) 1080 (F) 1160 (F)

La bande de 1080 permet de caractériser le groupement PO_4; celle de 1160 cm^{-1} est relative au groupement PO_4H; celle de 937 cm^{-1} doit appartenir au sel monosodique et être considérée comme impureté dans le spectre du sel trisodique. La limite de dilution est 125 μg dans une goutte. Si maintenant, on prend le mélange des trois phosphates, on décèle aisément les quatre bandes de 991, 1080, 1160, 939 (affaiblie). Notre étude permet donc seulement de dire, en considérant cette région que le mélange contient du phosphate monosodique (ou tout autre métal) et l'un des deux autres, le bi ou le trisubstitué.

II. Expérience de microcinétique

Nous proposons le mot de microcinétique pour la nouvelle technique. Celle-ci permet de suivre sur une goutte de solution sans effectuer de prélèvements périodiques, l'apparition ou la disparition de bandes bien choisies.

Il est possible de suivre, sans polarimètre, le phénomène de l'inversion du sucre. Nous prendrons cependant pour expliquer la méthode un exemple plus simple avec un petit nombre de bandes.

Nous avons montré, en commun avec *Pascal*, *Lecomte* et *Pacault*[1] que les persulfates en poudre présentent la formule double $M_2S_2O_8$. En solution aqueuse, le persulfate de potassium donne exactement le même spectre dans la région précitée (courbe en bâtons rompus) avec maxima d'absorption à 1048 et 1269 cm^{-1}.

D'ailleurs, *Vèzes*[2] a étudié longuement une réaction lente entre le persulfate de potassium et l'iodure de potassium qu'il formule (à tort selon moi):

$$KSO_4 + KI \rightarrow K_2SO_4 + I,$$

et qu'il trouve du premier ordre avec des concentrations choisies. Or l'iodure de potassium et l'iode sont complètement transparents dans la région 1015—1280 cm^{-1}. Le sulfate et le persulfate fournissent des spectres que nous connaissons (la bande du sulfate à 1103 cm^{-1} étant encadrée par les deux bandes du persulfate).

Toutes les 15 minutes, par exemple, on peut enregistrer le fragment de courbe dans la région précitée avec une goutte de solution aqueuse du mélange persulfate-iodure. La bande de 1269 cm^{-1} disparaît au bout de 2 heures à 20° tandis que se creuse de plus en plus la bande du sulfate.

On peut ainsi construire une courbe représentant, en fonction du temps, la quantité de persulfate restant. Une autre technique plus simple consiste à placer une fois pour toutes, la plume de l'inscripteur sur 1103 cm^{-1}, puis on laisse se dérouler le papier enregistreur dont la plus

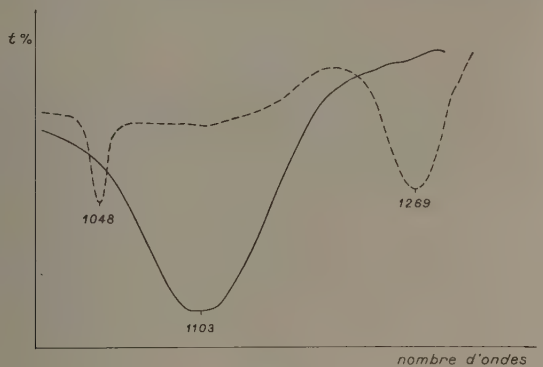


Fig. 1

grande vitesse (avec notre appareil) est 5 cm/mn. Nous pensons que sur une quantité de substance aussi minime, la constance de la température est également bien et sinon mieux assurée dans le spectromètre Perkin-Elmer que dans un thermostat contenant 5 litres de solution de laquelle on prélève avec une pipette froide, toutes les 15 minutes, 25 ml de liquide. On pourrait objecter que nos quelques microgrammes de substance s'échauffent puisqu'ils absorbent l'infrarouge mais ce phénomène ne doit pas atteindre 1/100 de degré.

Bien entendu, nous n'avons pas pu vérifier les résultats de *Vèzes*. La marche de la réaction indique qu'elle est bien du troisième ordre ainsi que l'ont annoncé divers auteurs.

Si l'on ajoute que notre technique très simple se prête aisément à l'examen d'une goutte de sang, de lait, de vin, d'éluat chromatographique, etc., on voit qu'elle se promet de susciter des applications théoriques et pratiques dans des domaines variés.

Résumé

L'auteur obtient, dans une région choisie, des spectres d'absorption sur une goutte de solution aqueuse emprisonnée entre deux lamelles de bromo-iodure de thallium. Il indique ensuite comment on peut identifier divers anions seuls ou en mélanges avec une sensibilité d'ailleurs médiocre; puis il explique sur un exemple la marche pour suivre sur une seule goutte, une expérience de cinétique chimique.

Zusammenfassung

Innerhalb eines ausgewählten Bereiches sind mit einem zwischen zwei Lamellen aus Thalliumbromidjodid eingeschlossenen Tropfen einer wässerigen Lösung Absorptionsspektren zu bestimmen. Der Verfasser beschreibt die Identifizierung verschiedener Anionen, allein oder in Gemischen, mit guter Empfindlichkeit. Weiters wird an Hand eines Beispieles die Durchführung einer reaktionskinetischen Untersuchung mit einem einzigen Tropfen beschrieben.

Summary

In a selected region, there are obtained absorption spectra on a drop of aqueous solution confined between two small disks of thallium bromoiodide. It is then shown how it is possible to identify various anions alone or in mixture with a sensitivity that is moderately good. By means of an example, an explanation is given of the course to be followed in order to carry out an experiment in chemical kinetics on a single drop.

Bibliographie

[1] *P. Pascal, J. Lecomte, C. Duval* et *A. Pacault*, C. r. acad. sci., Paris **233**, 118 (1951).

[2] *P. M. Vèzes*. Lecons de chimie-physique. Paris: Vuibert, 1927, p. 272.

Laboratoire de recherches micro-analytiques, Paris, 5e
11, rue Pierre Curie

Emploi des thiocarbohydrazones en analyse organique fonctionelle

Par

Clément Duval et **Nguyen Dat Xuong**

(Reçu le 16 Juillet 1955)

Le thiocarbohydrazide que nous représentons par la formule provisoire

$$S = C\,(NH - NH_2)_2$$

bien que son spectre infrarouge n'accuse pas de double liaison entre le carbone et le soufre parait être un réactif intéressant à cause de la présence du soufre, du groupement NH et du groupement NH_2. Il se prépare avec un rendement de 80% par la réaction de *Stollé* et *Bowles*[1] améliorée, en condensant une molécule de sulfure de carbone avec deux molécules d'hydroxyde d'hydrazinium. C'est un solide incolore, de caractère amphotère tout comme l'hydroxy-8 quinoléine, qui se décompose avant fusion à 94° quant on le chauffe linéairement sur la thermobalance à raison de 150°/heure.

Ce produit présente déjà un grand intérêt en chimie minérale: séparation du ruthénium et de l'osmium, du molybdène et du rhénium et surtout du molybdène et du tungstène par simple extraction du précipité marron formé seulement avec le molybdène en se servant du mélange acétone-*n*-butanol.

D'autre part, nous avons voulu étendre l'action du réactif à la chimie organique et nous avons effectivement trouvé que le thiocarbohydrazide est un réactif d'identification et de dosage des aldéhydes et quelquefois des cétones.

Le mode d'obtention des thiocarbohydrazones se résume ainsi: on abandonne sur plaque chauffante vers 50° pendant 30 minutes environ le mélange d'une molécule-gramme de thiocarbohydrazide dissous dans une liqueur hydro-alcoolique à 50% et de deux molécules-grammes d'al-

déhyde ou de cétone dissous dans l'éthanol à 96%. Un précipité jaune ou rouge se forme immédiatement; on l'essore, le lave plusieurs fois avec l'eau puis avec une liqueur hydro-alcoolique à 50%.

La micro-analyse (C, H, N) confirme la configuration structurale des précipités qui répondent au schéma:

(Ar ou) R — CH = N — NH — CS — NH — N = CH — R (ou Ar).

En vue de l'emploi du thiocarbohydrazide en analyse gravimétrique, nous avons voulu préciser, comme nous l'avons déjà fait avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine[2] ou avec la diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (dimédon)[3], le comportement de ces thiocarbohydrazones quand on les chauffe à vitesse connue sur la thermobalance. Cette opération nous permet de savoir si le corps conserve un poids constant lorsqu'on le chauffe, ensuite, quelle est la température à ne pas dépasser au cours du séchage pour obtenir un poids correct.

Tous les chauffages ont été effectués linéairement avec la thermobalance à plume déjà décrite[4], à raison de 150° par heure, les poids utilisés varient de 100 à 200 mg; les points de fusion ont été évalués préalablement sur le bloc Maquenne. Nous avons chauffé jusqu'au voisinage du point de fusion. Les enregistrements sont tous des droites horizontales

Aldéhyde (ou cétone) utilisé	Point de fusion °C	Point de début de décomposition °C
Formaldéhyde	196	96
Acétaldéhyde	133	100
Octanal	~155	80
Nonanal	~158	141
Décanal	~152	77
Dodécanal	~148	166
Furfuraldéhyde	106	110
α-Thénaldéhyde	158	134
Benzaldéhyde	218	123
Aldéhyde cuminique	145	101
p-Chlorobenzaldéhyde	216	166
o-Chlorobenzaldéhyde	147	164
Aldéhyde cinnamique	147	77
p-Diméthylaminobenzaldéhyde	265	253
Anisaldéhyde	171	161
p-Hydroxybenzaldéhyde	292	178
Salicylaldéhyde	227	195
Vératraldéhyde	210	95
Pipéronal (Méthylènedioxo—3,4 benzaldéhyde)	193	100
β-Résorcylaldéhyde	> 320	104
Acétophénone	248	160
Diisopropylcétone	230	149

que nous n'avons pas reproduites. Nous donnerons simplement dans le tableau ci-dessous les températures de décomposition commençante, c'est-à-dire, celles où l'enregistrement quitte l'horizontale. L'acétone ordinaire ne nous a pas fourni de dérivé cristallisé.

Tels sont nos premiers résultats obtenus avec des dérivés usuels et un réactif qui se prépare facilement par kilogramme à la fois.

Résumé

Le thiocarbohydrazide est un réactif d'accès facile précipitant quantitativement les aldéhydes et quelques cétones. Les points de fusion sont nets. Les précipités formés se prêtent à la gravimétrie. Nous avons étudié avec la thermobalance leur domaine de stabilité et fourni la température à ne pas dépasser pour le séchage à poids constant.

Zusammenfassung

Thiocarbohydrazid ist ein leicht zugängliches Reagens zur quantitativen Fällung der Aldehyde und mancher Ketone. Die Schmelzpunkte der Niederschläge sind scharf. Diese eignen sich zur gravimetrischen Auswertung. Ihre Stabilität wurde mit Hilfe der Thermowaage untersucht und die Höchsttemperaturen für ihre Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

Summary

Thiocarbohydrazide is a readily available reagent which quantitatively precipitates aldehydes and some ketones. The melting points are sharp. The resulting precipitates are suitable for gravimetry. Their regions of stability have been investigated with the thermobalance and the temperatures which should not be exceeded in drying to a constant weight have been found.

Bibliographie

[1] *R. Stollé* et *P. E. Bowles*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1099 (1908).
[2] *C. Duval* et *Nguyen Dat Xuong*, Analyt. Chim. Acta. **10**, 520 (1954).
[3] *C. Duval* et *Nguyen Dat Xuong*, Analyt. Chim. Acta. **12**, 47 (1955).
[4] *C. Duval*, Thermogravimetric Inorganic Analysis. Amsterdam: Elsevier 1954, p. 28.

Laboratoire de recherches micro-analytiques, Paris, 5e
11, rue Pierre Curie

Etudes micro-analytiques des ions oxyhalogénés par chromatographie et absorption infrarouge

Par

Yvette Servigne

Avec 2 figures

(Reçu le 16 Juillet 1955)

Lorsqu'on consulte un traité relatif à l'analyse à la touche en chimie minérale, par exemple celui de *Feigl*[1], on est tout de suite frappé de la disproportion qui existe entre les essais pour déceler les cations et ceux qui permettent de trouver les anions. Les réactions connues accusent, en général, pour ceux-ci des sensibilités faibles et il est très rare de descendre au-dessous du microgramme dans une goutte. A cet égard, on peut dire que les oxyacides du chlore ont été vraiment peu étudiés et les réactions qu'on leur donne jusqu'ici ne sont pas spécifiques. Cependant, dans l'intérêt des études de cinétique ou de chimie appliquée, il est important de pouvoir déceler un chlorite à côté d'un chlorate, un periodate à côté d'un iodate et même de savoir à quelle sorte de periodate on a à faire.

J'ai délibérément rompu avec la recherche problématique de réactions colorées pour étudier plus spécialement le comportement de ces ions en chromatographie de partage à une dimension, sous le microscope avec le thiocarbohydrazide, par spectrographie d'absorption infrarouge à sec ou en solution. Nous pensons ainsi avoir produit un certain nombre de faits nouveaux et facilement reproductibles.

I. Chromatographie de partage

Séparation des chlorates, bromates et iodates par chromatographie ascendante sur papier — On sait déjà d'après *Lederer*[2] que cette étude a été tentée par Mme *Cohen* et *M. Lederer*. Nous avons généralisé la question en modifiant la technique.

Les expériences ont été faites dans une cuve cylindrique entièrement

construite en verre et rendue étanche par vaselinage. A l'intérieur, un petit montage de baguettes de verre permet de suspendre les feuilles de papier chromatographique dont la partie inférieure plonge dans le solvant placé dans un cristallisoir.

On utilise le papier d'Arches 302 et comme solvant un mélange d'alcool isopropylique (75 ml) et d'eau (25 ml).

On dépose sur une même ligne horizontale, vers le bas de la bande de papier à 2,5 cm du bord, une ou plusieurs gouttes de 0,045 ml de la solution à étudier, distantes entre elles de 3,5 cm environ, puis, on laisse sécher ces gouttes à la température ambiante. L'atmosphère de la cuve étant saturée de vapeur d'eau et du solvant, le papier est alors introduit dans la cuve dont le couvercle est enduit de vaseline. On laisse le front du solvant monter par capillarité le long du papier pendant 16 heures, soit environ de 26,6 cm. Les expériences se déroulent à température constante.

Le papier est alors sorti de la cuve où le développement a eu lieu et séché à la température ambiante; les taches sont alors révélées.

Pour les chlorates, bromates et iodates, les réactifs choisis sont d'abord une solution de diphénylamine dans l'acide phosphorique concentré qui fait apparaître les taches de bromate et d'iodate en bleu vert et une solution de la même base dans l'acide chlorhydrique concentré qui donne une teinte bleu-indigo pour les chlorates.

Les solutions-mères sont préparées de manière que chacune d'elles renferme environ 0,6% de substance; elles sont ensuite dosées pour contrôle. Dans le cas des chlorates, on opère par gravimétrie sous forme de chlorure d'argent après réduction suivant la méthode au formaldéhyde. Les solutions-mères de bromate et d'iodate sont titrées par iodométrie. Une goutte de 0,045 ml de chaque liqueur renferme 274 μg de substance initialement.

Si l'on dépose sur chaque papier une goutte de chlorate, de bromate et d'iodate, le vaporisage du réactif révèle des taches situées à des hauteurs différentes; les chlorates montent le plus haut dans le papier, suivis dans l'ordre par les bromates et les iodates. Avec des teneurs dix fois plus faibles que celles des solutions-mères, soit environ 20 μg par goutte, le front du solvant atteignant 26,6 cm, avec les sels de sodium ou de potassium indifféremment, on trouve comme moyenne de six mesures, les valeurs suivantes de R_f:

Chlorates: 0,68 Bromates: 0,47 –0,49 Iodates: 0,20—0,21. 0,28.

Les iodates donnent toujours deux taches (voir plus loin) non distinctes. Toutefois, lorsque les trois sels sont mélangés, les deux taches des iodates se fusionnent pour une valeur de R_f égale à 0,23.

Pour une valeur du pD de 3,3 correspondant à 22,7 μg dans la goutte, les taches sont toujours très nettes et circulaires. Pour pD = 3,7 correspondant à 9,1 μg la coloration est moins vive; les taches sont toujours très nettes mais légèrement ovales. Enfin, à 3,0 μg avec un pD de 4,2 le réactif ne révèle plus de coloration sur papier.

La limite supérieure est plus difficile à déterminer. En solution saturée, les iodates n'évoluent pas; les chlorates et les bromates donnent de longues traînées. Il faut diluer ces solutions saturées 10 fois avec l'eau pour supprimer les comètes, pour obtenir des taches sinon circulaires, du moins ramassées.

On peut aussi déceler une trace de l'un des sels dans le mélange des deux autres. Ainsi, on peut encore distinguer nettement 3,5 μg de chlorate dans 91 μg de chacun des deux autres sels.

En faisant des essais avec le métaperiodate KIO_4, la révélation avec le réactif cité, diphénylamine-acide phosphorique, a montré que l'on obtenait deux taches avec les valeurs de R_f égales à 0,28 et 0,21 comme pour les iodates même quand le produit ne contenait pas d'iodate décelable par infrarouge.

Il faut donc expliquer le fait par une réduction partielle du periodate au contact de la cellulose du papier; quant à l'iodate utilisé ci-dessus, on peut faire l'hypothèse qu'il contient au départ une petite quantité de periodate.

Le paraperiodate de formule $Na_2IO_6H_3$ fournit de son côté, une seule tache avec $R_f = 0{,}28$.

Nous avons étudié également le mélange chlorate, chlorite, hypochlorite et chlorure de sodium en prenant comme réactif la solution de diphénylamine dans l'acide chlorhydrique concentré qui donne des colorations bleu-indigo.

Le chlorite de sodium $NaClO_2$ donne toujours deux taches, la tache supérieure avec R_f allant de 0,63 à 0,68 qui est due au chlorate ajouté intentionnellement ou celui qui provient de la dismutation du chlorite et la tache inférieure avec R_f: 0,50—0,55 qui est due au chlorite.

L'hypochlorite de sodium donne une seule tache nette et circulaire avec $R_f = 0{,}61$. Ainsi donc, le chlorate et l'hypochlorite ont sensiblement le même R_f avec le liquide choisi (isopropanol-eau). Nous n'avons pas réussi à faire la séparation convenable en opérant à deux dimensions ou en changeant de liquide développant.

Plus bas encore et pour $R_f = 0{,}46$, on décèle nettement la tache due au chlorure de sodium; celle-ci est révélée en vaporisant sur le papier une solution de nitrate d'argent à 1% qui donne naturellement un cercle blanc peu visible de chlorure d'argent. En vaporisant ensuite le papier avec une solution de chromate de potassium à 1%, la tache de chlorure d'argent tranche nettement en blanc sur fond rouge brique.

En conclusion de cette première partie et avec notre dispositif simple de chromatographie ascendante à une dimension, on peut dire que:

a) les chlorates, bromates, iodates sont séparés avec le mélange isopropanol-eau utilisé, b) qu'on peut les déceler ensuite dans les taches apparues jusqu'à une valeur 4,1 du pD, c) qu'on peut séparer les chlorures, chlorites et chlorates dans le mélange chlorure-hypochlorite-chlorite-chlorate alcalins, d) que la tache double présentée par les iodates ou les periodates s'explique par un phénomène d'oxydo-réduction.

II. Essais chimiques et chromatographie sur colonne

Nous avons d'abord étudié l'action du thiocarbohydrazide sur les sels oxyhalogénés. Le réactif, d'utilisation courante au laboratoire possède la formule $S = C(NH\text{-}NH_2)_2$.

Essais sur plaquette à touche — Si l'on dépose sur une plaquette à touche une goutte de solution de chlorate de potassium et une goutte de solution alcoolique à 1% de thiocarbohydrazide, il n'apparaît aucun précipité ni aucune coloration. Avec le bromate de potassium, il se forme lentement un précipité rose saumon pour lequel le pH vaut 4,0. L'iodate donne un précipité jaune citron immédiat avec pD = 3,5. Enfin, le métaperiodate de potassium ne donne rien.

Chromatographie sur colonne de kaolin — Nous avons voulu répéter sur colonne une expérience classique d'*Erlenmeyer* et *Dahn*. Le dispositif utilisé est un tube de verre à rodage de 8 cm de haut et 3 mm de diamètre monté sur une fiole à vide. On y tasse sur les 2/3 environ de la hauteur, un mélange fait au mortier de 2 parties de kaolin lavé et d'une partie de thiocarbohydrazide. On humecte ensuite la colonne avec quelques gouttes d'un mélange fait d'un volume d'acétone et de deux volumes de butanol. Avant que cette solution soit complètement absorbée, on verse quelques gouttes de la solution à essayer; il se fait un échange d'ions[3] entre le sel et le réactif et l'on voit apparaître lentement la coloration due aux anneaux.

L'essai n'est pas sensible quoique caractéristique. Les chlorates ne donnent aucun phénomène visible. Les bromates en solution saturée fournissent au bout de 5 minutes environ un anneau rose saumon très net situé à 1 cm environ du sommet de la colonne. L'iodate de potassium en solution à 2% donne immédiatement un anneau jaune citron restant à la partie supérieure de la colonne.

Les limites obtenues sont 621 μg en ions BrO_3^- et 176 μg en ions IO_3^- dans une goutte de 0,018 ml. Les bromates sont cependant très bien séparés des iodates (et par suite, des chlorates qui ne sont pas retenus).

Autre réaction pour l'identification des bromates — *Vitali*[4] indique que les bromates, mais pas les chlorates et les iodates, donnent avec l'acide sulfurique 2 N et un sel de manganèse-II, une transformation

en permanganate de potassium violet. Nous avons essayé, par conséquent, d'utiliser cette réaction pour identifier les bromates par chromatographie sur colonne de cellulose.

La poudre de cellulose imprégnée d'acétone, est soigneusement tassée dans la colonne puis lavée avec l'eau distillée et quelques gouttes de solvant (isopropanol 9 ml — eau 1 ml). On verse alors sur la colonne quelques gouttes de la solution de bromate, puis quelques gouttes du solvant qui permet à la substance de se fixer le plus bas possible dans la colonne. On révèle alors par le réactif suivant: 3 ou 4 gouttes d'acide sulfurique 2 N, puis 10 gouttes de sulfate de manganèse à 1% environ. Au bout de quelques minutes, une coloration brun foncé apparaît à 1,5 cm de la surface de la colonne. Avec une solution de bromate à 1%, on distingue encore la coloration jaune pâle due à l'anneau ce qui correspond à une teneur de 180 μg par goutte de 0,018 ml.

Dosage des periodates par iodométrie en milieu alcalin — Nous avons utilisé une réaction signalée par *Müller* et *Friedberger*[5] qui n'a lieu qu'avec les periodates.

La réaction utilisée

$$KIO_4 + 2\,KI + H_2O \rightarrow KIO_3 + I_2 + 2\,KOH$$

indique que de l'iode est libéré en milieu alcalin; on peut terminer par titrage avec une liqueur arsénieuse.

On mesure exactement 10 ml de la solution de periodate à 0,1% environ que l'on traite en fiole conique par 5 ml environ de solution de carbonate monosodique à 10% et par 10 ml de solution d'iodure de potassium à 10%. L'iode libéré donne au titrage les résultats identiques en dosant la même solution par iodométrie mais en milieu acide; mais dans la présente réaction, on voit que les iodates ne libèrent pas d'iode et leur présence ne trouble pas le dosage des periodates. On peut alors faire un dosage par différence quand on doit opérer avec un mélange de titre inconnu de periodate et d'iodate. Nous avons cherché la limite d'emploi en prenant l'amidon comme indicateur. Nous avons trouvé qu'avec 20 μg de periodate alcalin dans 4 ml de solution, c'est-à-dire, correspondant à un pD de 5,3, la coloration avec l'empois d'amidon est devenue très faible mais encore visible; au-dessous, on ne distingue plus rien; il faut avoir recours au dosage spectrophotométrique de l'iode en se plaçant sur la longueur d'onde 575 mμ.

III. Examen microscopique

Nous avons tenté d'identifier les sels oxyhalogénés sous le microscope en utilisant le thiocarbohydrazide déjà cité.

Une goutte de solution aqueuse de thiocarbohydrazide évaporée à sec et examinée avec un grossissement de 100 donne des cristaux en

forme d'aiguilles incolores assez volumineuses (Fig. 1*a*). La limite de dilution correspond à un pD de 5.6. Ceci fait, nous avons étudié simultané-

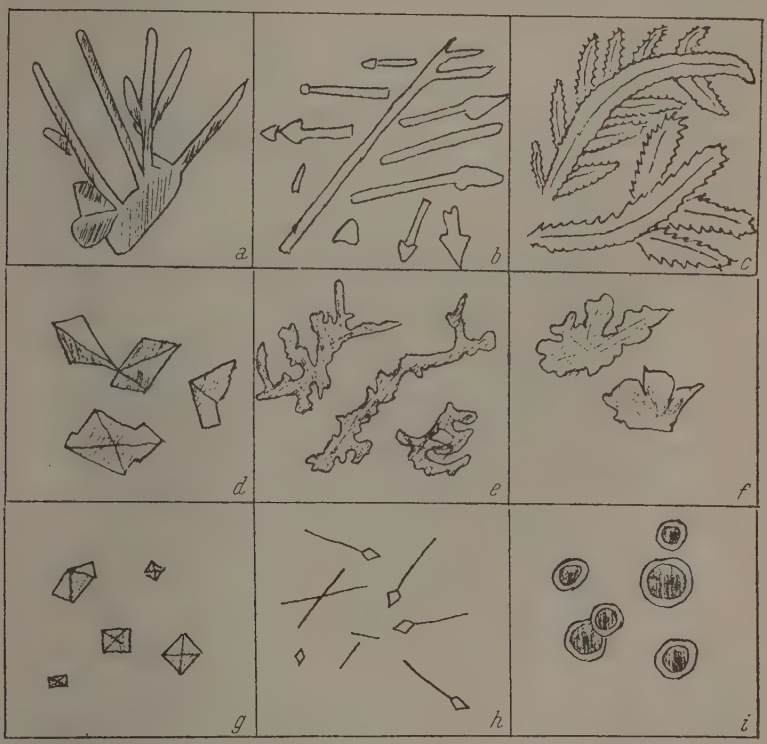


Fig. 1

ment les cristaux donnés par chaque sel alcalin et par chaque combinaison avec le thiocarbohydrazide.

Le volume des gouttes est uniformément 0,01 ml rigoureusement étalonné par pesée et le grossissement de 450. Le chlorate de potassium donne des cristaux incolores de forme lancéolée (Fig. 1 *b*) dont la limite de dilution est pD = 5,23. Si maintenant, l'on dépose sur la lamelle une goutte de solution de chlorate, puis une goutte de réactif et si on laisse évaporer à la température ambiante, on observe au microscope des cristaux en forme de fines fougères incolores (Fig.1*c*). La limite de dilution correspond à un pD de 4,3.

Le bromate de potassium cristallise dans le système trigonal (Fig. 1 *d*) avec pD = 5,9 alors que le mélange bromate-thiocarbohydrazide

donne des cristaux jaune pâle très différents avec pD = 3,8 seulement (Fig. 1 *e*). En examinant une goutte d'iodate de potassium évaporée, on observe de magnifiques cristaux incolores (Fig. 1 *f*). La limite de dilution correspond à un pD de 6,3. Avec le réactif, l'iodate donne des octaèdres (pD = 4,3) comme le montre la figure 1 *g*.

Pour le periodate KIO_4, on observe de longues aiguilles très fines terminées par un losange à une extrémité (Fig. 1 *h*) correspondant à un pD de 6,3. Avec le réactif, le periodate donne des amas sphériques striés de noir et entourés d'un cercle blanc brillant (Fig. 1 *i*). La sensibilité correspond à un pD de 4,5. Le paraperiodate de sodium $Na_2IO_6H_3$ donne des amas sphériques également mais présentant une partie sombre à la périphérie comme le montre 2 *a* (pD = 5,7). Avec le réactif, il donne de fins cristaux en forme de feuilles (Fig. 2 *b*) avec un pD de 4,5. La sensibilité

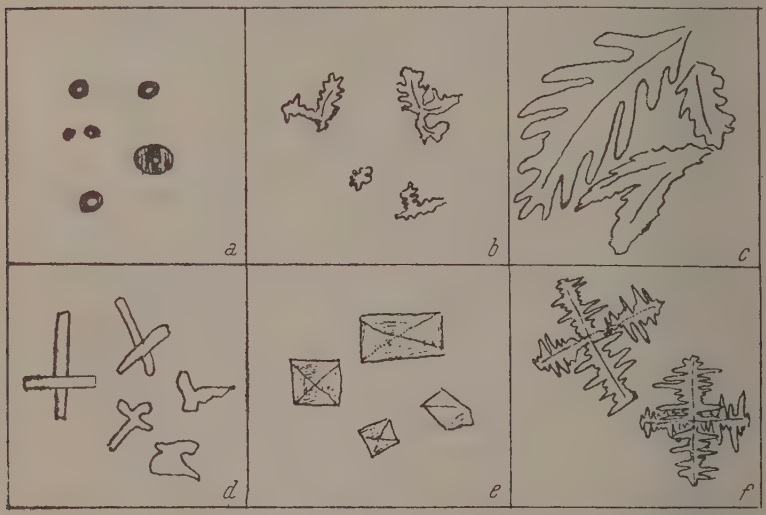


Fig. 2

diminue donc par addition du réactif. Il faut remarquer que les deux sortes de cristaux sont tellement caractéristiques qu'il y a tout intérêt à les former sur la même lamelle de contrôle.

Examinons maintenant les cristaux donnés par le chlorure, l'hypochlorite et le chlorite de sodium.

On observe avec ce dernier de grandes feuilles incolores (Fig. 2 *c*). Le pD déterminé vaut 6. Avec le thiocarbohydrazide, on obtient des cristaux toujours incolores, en forme de croix (Fig. 2 *d*); le pD est 4,3.

Le chlorure de sodium montre des octaèdres (Fig. 2 *e*); la sensibilité

correspond à un pD de 4,7. Avec le réactif, on observe des cristaux en forme de feuilles très découpées (Fig. 2 *f*); pD = 6,0. Il n'est pas possible d'observer les cristaux dus à l'hypochlorite car la solution n'est pas stable et ne laisse que du chlorure de sodium.

IV. Spectrographie d'absorption infrarouge

Avec le spectromètre Perkin-Elmer 12 C muni d'un prisme de bromure de césium, nous avons enregistré entre 290 et 650 cm^{-1} les bandes d'absorption des chlorates, bromates et iodates à l'état de poudre très fine agglomérée avec un peu de vaseline entre deux lamelles de bromure de césium.

Pour le chlorate de potassium, nous avons obtenu deux bandes très fortes, l'une à 612,5 cm^{-1} et l'autre à 477 cm^{-1}. Le bromate de potassium a fourni de son côté trois bandes, l'une faible à 572 cm^{-1} et les deux autres fortes à 429 et 358 cm^{-1}. Ces spectres ne s'accordent pas avec les données déjà publiées sur le spectre Raman (en solution).

Enfin ayant obtenu un très mauvais spectre avec l'iodate de potassium, nous avons opéré avec l'iodate de sodium qui a donné une bande forte à 569 cm^{-1}, une bande faible à 515 cm^{-1} et une troisième assez forte à 374 cm^{-1}. L'interprétation de ces fréquences paraît bien délicate.

Nous avons ensuite enregistré, toujours avec le spectromètre Perkin-Elmer, muni cette fois d'un prisme de sel gemme, les bandes d'absorption entre 6 et 15 μ fournies par les trois sels de potassium en solution saturée. Ne pouvant naturellement utiliser les lamelles de sel gemme, nous avons choisi celles de bromo-iodure de thallium, insolubles dans l'eau. Nous avons obtenu pour le chlorate seulement une bande très large qui va de 961 à 1000 cm^{-1}, mais dont le minimum paraît être à 961 cm^{-1} (on trouve 972 cm^{-1} pour le sel en poudre) et une autre bande assez faible à 928 cm^{-1} (n'existant pas dans le spectre sur solide). Le bromate et l'iodate n'ont rien donné en solution saturée dans cette région. Nous pouvons donc identifier sur une goutte un chlorate en présence d'un bromate et d'un iodate.

Nous avons utilisé la bande forte donnée par le chlorate de potassium en poudre ou en solution aqueuse à 969—972 cm^{-1} pour étudier sur une goutte, une vitesse de réaction catalysée suivant la technique de *Cl. Duval*[6].

On sait que dans cette région, l'iodure de potassium est transparent; si donc, on mélange du chlorate et de l'iodure de potassium, on n'observe que la bande précédente. Or, ce mélange ne réagit qu'avec une extrême lenteur sauf si l'on catalyse la réaction avec une trace de peroxyde d'osmium OsO_4. On peut alors diriger l'expérience de deux manières différentes:

a) On place la pointe de la plume de l'inscripteur automatique sur

la position correspondant à 972 cm^{-1} puis, on fait dérouler le papier inscripteur dont la plus grande vitesse avec notre appareil est 5 cm par minute; on peut ainsi obtenir directement une courbe donnant la vitesse de réaction en fonction de la concentration du catalyseur.

b) On peut se servir de la réaction pour déceler une trace d'osmium dans un produit en suivant la déformation de la bande d'absorption du chlorate. Le procédé est beaucoup plus sensible que celui qui consisterait à déceler l'iode libéré par de l'empois d'amidon ou par spectrophotométrie dans le chloroforme. On opère avec une goutte bien calibrée de 0,01 ml contenant le mélange 1 g de chlorate de potassium pour 1 g d'iodure de potassium dans 100 ml d'eau. Dans ces conditions, il est possible de déceler nettement une partie d'osmium dans 50 millions de parties de mélange. Naturellement, le ruthénium sous forme RuO_4 produit la même réaction de catalyse et il faut éviter la présence dans la goutte de tout autre oxydant que le chlorate capable de libérer l'iode de l'iodure.

Conclusion

Par des expériences de chromatographie de partage sur papier, en utilisant le mélange isopropanol-eau comme liquide saturant, la diphénylamine comme révélateur, nous avons réussi à mesurer les valeurs de R_f pour les ions chloriques, bromiques, iodiques, puis déterminé la sensibilité obtenue dans chaque cas. Généralisant ce travail, nous avons pu également séparer le mélange iodate-periodate, chlorure-chlorite-chlorate, mais non hypochlorite-chlorate.

En répétant une expérience d'*Erlenmeyer* d'échanges d'ions sur colonne, nous avons utilisé un mélange de kaolin et de thiocarbohydrazide; les chlorates ne se font remarquer par aucun phénomène; les bromates fournissent un anneau rose-saumon tandis que les iodates restent au sommet de la colonne et donnent un anneau jaune-citron.

Utilisant le même réactif, le thiocarbohydrazide maintenant accessible en grande quantité, nous avons effectué un certain nombre d'essais microchimiques sous le microscope; les cristaux donnés par ce réactif et les chlorates, bromates, iodates, etc., sont reproduits en tableau. Incidemment, nous avons confirmé que les bromates, à l'exclusion des chlorates et des iodates, sont capables d'oxyder, en milieu sulfurique, le sulfate manganeux, ce qui conduit à l'obtention de permanganate de potassium et a donné lieu à une belle recherche des bromates sur colonne de poudre de cellulose.

Pour la première fois, nous avons obtenu des spectres infrarouges des chlorates, bromates, iodates à l'état de poudre entre 290 et 650 cm^{-1} et ceux du chlorate en solution dans une goutte d'eau. La bande des chlorates à 969 cm^{-1} permet de déceler le chlorate en présence de bromate

et d'iodate et de suivre une expérience de catalyse célèbre au-delà des limites où l'iode ne colore plus l'amidon.

Résumé

L'auteur étudie l'analyse des chlorates, bromates, iodates par chromatographie sur papier, sur colonne et par absorption infrarouge.

Zusammenfasssung

Es wird über analytische Untersuchungen der Chlorate, Bromate und Jodate durch Papierchromatographie, Säulenchromatographie und Infrarotabsorption berichtet.

Summary

A study is described of the analysis of chlorates, bromates, and iodates by chromatography on paper, on column, and by infra red absorption.

Bibliographie

[1] *F. Feigl*, Spot Tests, 4e éd. 1er vol. Amsterdam: Elsevier. 1954.
[2] *E.* et *M. Lederer*, Chromatography. Amsterdam: Elsevier 1953, p. 339.
[3] *M. Kikindai*. C. r. acad. sci., Paris **237**, 250 (1953).
[4] *D. Vitali*. Chem. Z. **59**, (1888) p. 810.
[5] *E. Müller* et *O. Friedberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2655 (1902).
[6] *C. Duval*, C. r. acad. sci., Paris **240**, 1646 (1955).

Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Gand, Belgique

Dosage microgravimétrique et spectrophotométrique du calcium par la lorétine

Par

J. Gillis, J. Van Der Stock et J. Hoste

Avec 2 figures

(Reçu le 11 Mai 1955)

I. Introduction

En 1932 *C. Van Zijp*[1] présenta l'acide 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonique comme réactif qualitatif du calcium. Par la suite *N. Schoorl*[2] développa une méthode quantitative au moyen du même réactif, la limite inférieure du dosage étant de 5 mg de calcium.

Ce dosage présente de nombreux avantages: précipité macrocristallin aisément filtrable, facteur analytique très élevé, pas de perturbations dues à la présence éventuelle de fortes quantités de magnésium et des ions alcalins.

Le mode opératoire présenté par *Schoorl* a toutefois le désavantage de nécessiter une très forte concentration initiale en calcium, notamment de l'ordre de 2%, ce qui limite sensiblement les applications pratiques du réactif. Nous avons commencé par élaborer une méthode semi-micro et micro-gravimétrique, permettant d'obtenir une précipitation quantitative, même à partir de solutions diluées.

J. H. Yoe[3] a d'autre part mis au point une méthode colorimétrique du fer trivalent par la lorétine. Ce réactif donne en effet lieu à la formation d'un complexe vert intense avec l'ion ferrique[4, 5]. En faisant réagir un excès de fer sur le lorétinate de calcium, il était par conséquent à prévoir qu'il serait possible de doser indirectement cet élément par spectrophotométrie. La mise au point de ce dosage fait l'objet de la troisième partie de cette communication.

II. Dosage semi-micro gravimétrique

Schoorl (l. c.) propose comme formule du lorétinate de calcium $3\,[Ca\,(C_9H_4NIOHSO_3)_2] \cdot 10\,H_2O$, ce qui correspond à un facteur analytique $F = 19{,}98$.

Cet auteur ne mentionnant pas la méthode par laquelle ce facteur fut obtenu, nous avons estimé nécessaire de réexaminer la composition du lorétinate de calcium.

Mode opératoire:

a) Préparation du lorétinate de calcium:

A 20 ml d'une solution contenant environ 400 mg de chlorure de calcium, on ajoute 25 ml d'une solution tampon de $p_H = 4$ (acétate de sodium-acide acétique). On chauffe au bain-marie et on ajoute 500 ml d'une solution aqueuse de lorétinate de sodium à 3,5%. On laisse reposer pendant 15 minutes, on filtre, lave à l'eau distillée et on sèche le précipité à l'étuve pendant une heure à une température de 100° C.

b) Analyse du lorétinate de calcium:

Cinq échantillons de lorétinate de calcium, provenant de préparations différentes, sont calcinés progressivement dans un creuset en porcelaine. Après avoir laissé refroidir, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et on incinère le sulfate obtenu à 800° C.

Le tableau I résume les résultats.

Tableau I

Prise g	Poids du $CaSO_4$ g	Facteurs analytiques
4,8929	0,8390	19,86
5,2120	0,8948	19,82
4,2496	0,7306	19,79
4,6015	0,7850	19,84
4,0771	0,6995	19,80

En moyenne nous obtenons donc un facteur $F = 19{,}82$, ce qui correspond à la formule élémentaire du lorétinate de calcium: $Ca\,(C_9H_4NIOHSO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ dont le facteur analytique est:

$$\frac{794{,}18}{40{,}07} = 19{,}819.$$

Ce résultat, confirmé par l'analyse thermogravimétrique (voir plus loin), est en désaccord avec le facteur proposé par *Schoorl*.

L'influence du p_H sur la précipitation quantitative du lorétinate fut examinée à l'aide d'une série de solutions-tampon dont l'acidité variait de $p_H = 2$ à 6. L'expérience a démontré que la précipitation est quantitative de $p_H = 3{,}7$ à 5,9. La méthode ne nécessite donc aucun ajustement précis de l'acidité.

L'influence de la concentration du réactif fut étudiée sur une prise de 25 ml de solution, contenant 200 mg de calcium par litre, à laquelle nous avons ajouté, dans les conditions de p_H requises, 15 à 100 ml d'une

solution saturée de lorétine dans l'hydroxyde de sodium 0,1 N (2,83% en lorétine). Les résultats sont résumés dans le tableau II.

Tableau II

N°	ml de réactif	Lorétinate de Ca trouvé mg	N°	ml de réactif	Lorétinate de Ca trouvé mg
1	15	92,7	7	45	100,1
2	20	96,9	8	50	99,7
3	25	98,6	9	65*	101,1
4	30	98,5	10	75*	101,5
5	35	99,3	11	100*	101,8
6	40	99,4			

Le poids théorique du lorétinate de Ca à obtenir est de 99,9 mg pour les expériences 1 à 8 et de 101,9 mg pour les expériences 9 à 11.

Il apparaît donc que pour précipiter quantitativement le calcium, la présence d'au moins 40 ml de réactif est nécessaire, soit plus de dix fois la valeur théorique. Le tableau II montre d'autre part qu'un excès de 25 fois la valeur théorique ne gêne pas le dosage. Il est toutefois à noter que, dans les conditions de précipitation décrites ci-dessus, la précipitation du calcium n'est que quantitative si sa concentration dépasse 100 mg par litre. Afin de remédier à la dilution du calcium par l'addition du réactif, nous avons examiné les lorétinates d'ammonium, potassium, et lithium, tous plus solubles que celui du sodium. L'expérience démontre que le lithium convient le mieux à cet effet. Une solution saturée de lorétine dans le carbonate de lithium contient en effet 6,5% de lorétine. Au moyen de ce réactif il est possible de précipiter quantitativement le calcium jusqu'à une dilution de 10 mg de calcium par litre.

Afin d'obtenir une précipitation quantitative du calcium, il est nécessaire de laisser reposer la solution, après addition du réactif, pendant au moins 2 heures. Le repos dans un refrigérant à 4° est à déconseiller (précipitation du réactif).

Après filtration du précipité sur creuset filtrant (Jena 10 G 3) on lave deux fois par 2 ml d'alcool et deux fois 2 ml d'acétone.

Afin de *déterminer la température de sèchage*, nous avons examiné le comportement du lorétinate de calcium dans la thermobalance de *Chevenard*. La courbe de chauffage a été obtenue à partir de 0,1550 g de lorétinate de calcium, qui fut chauffé de 20° à 1025° en 210 minutes (Fig. 1).

L'analyse de la courbe thermogravimétrique démontre la présence des composés suivants:

a) de 60° à 130°: $Ca(C_9H_4NIOHSO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$

b) de 165° à 235°: $Ca(C_9H_4NIOHSO_3)_2$ (lorétinate de calcium anhydre)

c) de 540° à 960°: $CaSO_4$

Nous pouvons donc conclure que la pesée finale du lorétinate peut se

faire sous la forme du trihydrate après sèchage en dessous de 130°, soit sous la forme du sel anhydre par sèchage en dessous ce 235° C. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de *C. Duval*[6]. Nous supposons que la

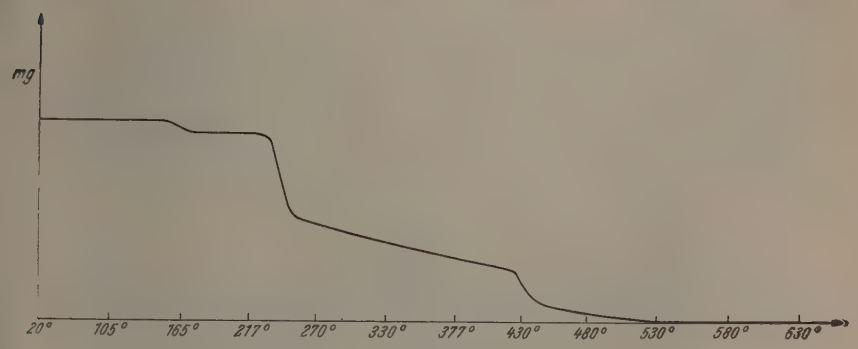


Fig. 1

lorétine employée par *Schoorl* et *Duval* n'était pas suffisamment pure. Nous avons constaté en effet que la lorétine du commerce est souvent déficiente en iode. Nous avons toujours utilisé de la lorétine fraichement recristallisée (voir plus loin).

Tableau III

Ion étranger	Concentration	Lorétinate trouvé mg	% d'erreur
K^+	10^{-3}	104,7	— 0,3
K^+	10^{-2}	101,7	— 3,3
NH_4^+	10^{-3}	104,1	— 0,9
NH_4^+	10^{-2}	104,2	— 0,8
Mg^{2+}	10^{-5}	104,3	— 0,7
Mg^{2+}	10^{-4}	104,5	— 0,5
Mg^{2+}	10^{-3}	103,3	— 1,7
Mg^{2+}	10^{-2}	gêne (préc.)	—
Na^{2+}	10^{-2}	105,1	+ 0,1
Pb^{2+}	10^{-3}	111,8	+ 6,8
Ni^{2+}	10^{-3}	104,3	— 0,7
Mn^{2+}	10^{-3}	101,0	— 4,0
As^{3+}	10^{-3}	—	—
Citrate	10^{-2}	105,6	+ 0,6
Tartrate	10^{-3}	105,4	+ 0,4
Sulfate	10^{-3}	104,4	— 0,6
Iodure	10^{-3}	103,9	— 1,1
Perchlorate	10^{-3}	104,3	— 0,7
Néant	néant	104,8	— 0,2
Néant	néant	105,3	+ 0,3

Nous avons examiné *l'influence de quelques ions* courrants sur la détermination gravimétrique du calcium. La concentration en calcium des essais décrits était de 200 mg/litre. Les résultats sont résumés dans le tableau III.

Il apparait que parmi les ions examinés le plomb, le manganèse et l'arsenic gênent, tandis que la concentration en magnésium et en potassium ne peut dépasser une concentration de 10^{-3}, ce qui correspond à un rapport calcium/ion étranger de 1/5. Il est à remarquer que certains produits organiques, notamment l'alcool, l'acétone, les acides aminés et l'albumine, empêchent la précipitation du lorétinate de calcium.

Mode opératoire

En tenant compte des facteurs étudiés ci-dessus, nous avons adopté le mode opératoire suivant: A la solution neutre à doser, qui contient de 5 à 50 mg de calcium, on ajoute successivement 1,5 ml d'acide acétique glacial et 25 ml d'une solution de lorétinate de lithium. On laisse reposer pendant au moins 2 heures à la température ordinaire. On filtre le précipité sur un creuset filtrant (Jena 10 G 3), on lave 2 fois par 2 ml d'alcool et deux fois par 2 ml d'acétone. On sèche à l'étuve à 105° pendant 30 minutes. On pèse en prenant les précautions d'usage.

Préparation du réactif: la lorétine commerciale, qui est généralement impure est recristallisée par dissolution dans la soude caustique 2 N. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction fortement acide. On laisse reposer 24 heures. La lorétine précipite sous forme d'aiguilles cristallisées.

Les résultats d'une série de sept déterminations, illustrées dans le tableau IV, donnaient lieu à une erreur moyenne de 0,35%.

Tableau IV

Poids du lorétinate mg	Poids théor. mg	% d'erreur
41,94	41,96	0,05
41,90	41,96	0,1
41,91	41,96	0,1
41,56	41,96	1,0
42,18	41,96	0,5
42,11	41,96	0,3
42,09	41,96	0,3

III. Dosage micro-gravimétrique

En travaillant dans les conditions opératoires décrites dans le dosage semi-micro gravimétrique, nous avons réussi à adapter la méthode à l'échelle microgravimétrique par l'emploi de bechers filtrants d'après

Schwarz-Bergkampf. Ceci nous a permis de diminuer la limite inférieure du dosage à 0,2 mg de calcium par ml.

Mode opératoire:

A l'aide d'une pipette siliconisée, on prélève 1 ml de la solution à analyser, qu'on introduit dans un becher de *Schwarz-Bergkampf*. On ajoute 1 goutte d'acide acétique à 10% et 1 ml de réactif. On laisse reposer pendant 4 heures. On filtre, lave une fois par 1 ml d'alcool et 2 fois par 1 ml d'acétone. In sèche à l'étuve à 100° pendant 30 minutes et on pèse en prenant les précautions d'usage.

Le tableau V résume quelques résultats obtenus par cette méthode.

Tableau V

N°	Poids du lorétinate mg	mg de Ca		% d'erreur
		théor.	trouvés	
1	4,274	0,2148	0,2156	0,4
2	4,213	0,2148	0,2226	1,0
3	4,269	0,2148	0,2154	0,7
4	4,277	0,2148	0,2158	0,5
5	4,278	0,2148	0,2158	0,5
6	4,261	0,2148	0,2150	0,1
7	4,252	0,2148	0,2145	0,1
8	4,225	0,2148	0,2132	0,8
9	4,214	0,2148	0,2126	0,8
10	4,238	0,2148	0,2138	0,4
11	8,292	0,4186	0,4183	0,1
12	8,311	0,4186	0,4193	0,1
13	8,315	0,4186	0,4195	0,2
14	8,380	0,4186	0,4228	0,2
15	8,226	0,4186	0,4150	0,9

L'erreur moyenne sur quinze déterminations est de 0,45%.

IV. Détermination spectrophotométrique

Afin de déterminer le calcium par voie spectrophotométrique, nous devions examiner s'il était possible de redissoudre le lorétinate de calcium et de convertir la lorétine en complexe ferrique. Le dosage du fer trivalent par la lorétine a déjà été étudié par *J. H. Yoe*[3]. Pour nous le problème inverse était posé, notamment le dosage de la lorétine par le fer. Nous avons donc étudié le comportement spectrophotométrique du complexe lorétine-Fe(III) vis-à-vis de divers facteurs pouvant influencer l'extinction.

A l'aide d'une série de solutions tampon de pH 0,29 à 5,15, nous avons étudié *l'influence du* p_H sur l'extinction du complexe en présence d'un excès de fer. Les résultats démontrent que l'extinction mesurée à une longueur d'onde de 625 mμ, atteint un maximum à pH = 3,4. La courbe

de l'extinction en fonction du pH ne comporte pas de palier, et présente une assez forte variation pour des différences de pH minimes. Dans ces conditions il nous a semblé préférable de redissoudre le lorétinate de calcium dans une solution d'acide chlorhydrique 0,01 N, contenant une teneur appropriée en ion ferrique. L'extinction du complexe ferrique ne varie en effet que de 0,1% pour une normalité en acide chlorhydrique comprise entre 0,0105 et 0,0095 N.

Nous avons démontré qu'un excès de fer égal au double de la valeur théorique est nécessaire pour obtenir une extinction maxima c. à d. environ 2 moles de Fe(III) pour 3 moles de lorétine, tandis qu'un excès de 30 moles de fer pour 3 moles de lorétine n'influence pas l'extinction.

En mesurant l'extinction du complexe pendant 24 heures, nous avons pu constater que le complexe est parfaitement stable au cours de cette période.

A l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DU nous avons déterminé *la courbe d'absorption* du complexe de 550 mμ à 710 mμ. Le spectrophotomètre était règlé à 3 tours de sa sensibilité maxima. Les mesures

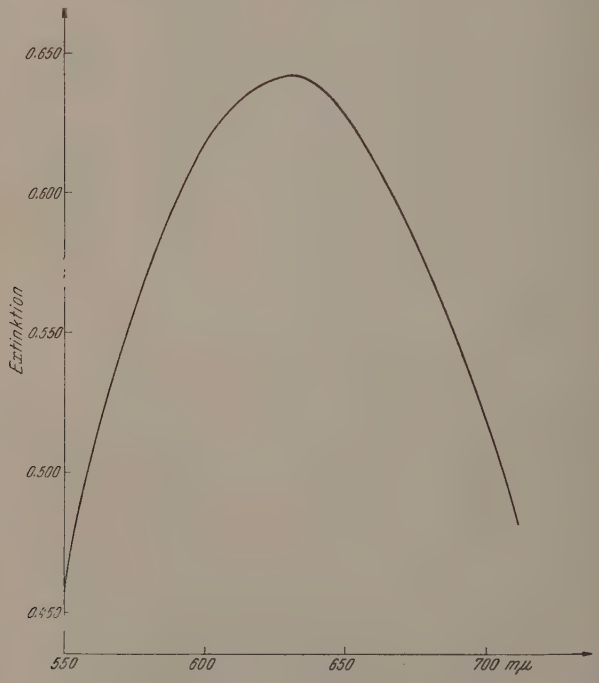


Fig. 2

ont été exécutées de 10 à 10 mμ et aux environs du maximum d'extinction de 2,5 à 2,5 mμ. Des cuvettes en Corex de 1 cm ont été employées pour toutes les mesures. Le résultat est représenté dans la Fig. 2, pour une concentration en lorétine de 14,96 mg/litre. Il s'en suit que la longueur d'onde d'absorption maxima est située de 625 à 635 mμ.

En nous mettant dans les conditions opératoires décrites précédemment, nous avons établi une *courbe d'étalonnage* pour des concentrations de calcium variant de 21,2 μg à 212,0 μg par ml.

Mode opératoire:

On prélève 1 ml de la solution à doser contenant 21,2 à 212 μg de Ca, que l'on introduit dans un tube à essai à fond plat (hauteur 10 cm, ∅ 1,5 cm). On ajoute 1 goutte d'acide acétique à 10%, 2 ml de lorétinate de lithium et on laisse reposer à la température ordinaire de 2 à 6 heures suivant la quantité de calcium. On filtre la solution au moyen d'une baguette filtrante (Jena G 3) et on lave une fois par 1 ml d'alcool et une fois par 1 ml d'acétone. On ajoute 10 ml de la solution ferrique et on agite le mélange à l'aide de la baguette afin de dissoudre le précipité et d'homogéniser la solution. On mesure l'extinction à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DU à la longueur d'onde de 625 mμ.

Réactifs:

1. Solution de Ca standardisée, préparée par dissolution de $CaCO_3$ dans l'acide acétique.

2. Lorétinate de lithium: 7 g de lorétine recristallisée est dissous dans 100 ml de carbonate de lithium 0,25 M. On laisse reposer quelques heures et filtre sur Jena G 3.

3. Solution ferrique: On dissout 1,718 g d'alun ferrique dans 1 litre d'acide chlorhydrique 0,1000 N. Cette solution est diluée dix fois avant l'emploi.

4. Acide acétique à 10%.

Tableau VI

μg de Ca	Extinction	Extinction pour 100 μg de Ca par 10 ml		% d'erreur
21,2	0,174	0,821	+ 7	0,85
42,4	0,345	0,814	0	0
63,6	0,513	0,807	— 7	0,85
84,4	0,692	0,820	+ 6	0,73
106,0	0,862	0,813	— 1	0,12
127,2	1,035	0,814	0	0
148,4	1,205	0,812	— 2	0,24
169,6	1,383	0,815	+ 1	0,12
190,1	1,550	0,812	— 2	0,24

Erreur moyenne: 0,35%.

Remarque: tous les réactifs ont été préparés avec de l'eau bidistillée.

Les résultats d'une courbe d'étalonnage sont représentés dans le tableau VI.

Il est évident que la sensibilité de la méthode peut être sensiblement accrue en redissolvant le lorétinate de calcium dans une plus petite quantité de solution ferrique.

L'extinction est donc en moyenne, pour 100 μg de calcium dans 10 ml de solution, de 0,814; l'erreur moyenne étant de 0,35%. La loi de *Lambert-Beer* est suivie entre les limites considérées.

Résumé

Les auteurs ont élaboré une méthode semi-micro et micro-gravimétrique et une méthode spectrophotométrique pour le dosage du calcium par la lorétine. Après avoir établi le facteur analytique du lorétinate de calcium par voie gravimétrique et thermogravimétrique, ils ont démontré la possibilité de doser le calcium à l'échelle semi-micro gravimétrique pour des quantités allant de 5 mg à 50 mg, l'erreur moyenne étant de 0,35%. La méthode microgravimétrique permet de ramener la quantité minima à doser à 0,2 mg de calcium par ml, l'erreur moyenne étant de 0,45%. L'influence d'une série d'ions étrangers fut étudiée. La plupart ne gênent pas le dosage, même s'ils sont présents en quantités importantes. Par spectrophotométrie indirecte, notamment en redissolvant le lorétinate de calcium dans un excès d'une solution ferrique, les auteurs ont réussi à doser des quantités de calcium de l'ordre de 20 μg avec une erreur moyenne de 0,35%.

Zusammenfassung

Die Verfasser haben eine semimikro- und eine mikrogravimetrische Methode und ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Calcium mit Loretin (7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure) ausgearbeitet. Nach Festlegung des Umrechnungsfaktors des Calciumloretinats auf gravimetrischem und thermogravimetrischem Wege wurde gezeigt, daß durch Semimikrogravimetrie Calciummengen von 5 bis 50 mg mit einem mittleren Fehler von 0,35% bestimmbar sind. Die mikrogravimetrische Methode eignet sich für 0,2 mg Calcium/ml mit einem mittleren Fehler von 0,45%. Der Einfluß einer Reihe von Fremdionen wurde untersucht. Die meisten davon stören nicht, auch wenn sie in bedeutender Menge vorhanden sind. Durch indirekte Spektrophotometrie, nämlich durch Auflösen des Calciumloretinats in überschüssiger Eisen(III)lösung gelang es, Calciummengen in der Größenordnung von 20 μg mit einem mittleren Fehler von 0,35% zu bestimmen.

Summary

The authors have elaborated a method (semi-micro and micro-gravimetric) and also a spectrophotometric method for determining calcium by means of loretin. After establishing the analytical factor for calcium loretinate by the gravimetric and the thermogravimetric methods, they showed the

possibility of determining calcium on the semimicro gravimetric scale for quantities ranging from 5 mg to 50 mg, the mean error being 0.35%. The microgravimetric method allows the minimum quantity to be determined to be reduced to 0.2 mg calcium per ml, the mean error being 0.45%. A study was made of the influence of a number of foreign ions. Most of them do not harm the determination, even though they are present in considerable amounts. By indirect spectrophotometry, notably by dissolving the calcium loretinate in an excess of ferric solution, the writers have succeeded in determining amounts of calcium of the order of 20 μg with a mean error of 0.35%.

Discussion

H. *H. Ballczo* (Wien): Kann man nicht auch geringere Calciummengen als 21 μg/ml Lösung auf diesem Wege bestimmen?

H. *J. Hoste:* Die Fällung ist dann nicht mehr quantitativ.

H. *H. Ballczo:* Haben Sie versucht, gemessene Calciummengen der Probe zuzusetzen, zu fällen und dann aus der Differenz die ursprüngliche Calciummenge zu ermitteln?

H. *J. Hoste:* Man könnte auch das Lösungsvolumen verkleinern und dann bis auf 2 μg/ml kommen.

H. *H. Ballczo:* Die Methode bietet den Vorteil, daß sehr gut filtrierbare Niederschläge erhalten werden.

Bibliographie

[1] *C. van Zijp*, Pharm. Weekbl. **69**, 1191 (1932).
[2] *N. Schoorl*, Pharm. Weekbl. **76**, 620 (1939).
[3] *J. H. Yoe*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4139 (1932).
[4] *H. W. Swank* et *M. G. Mellon*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 406 (1937).
[5] *M. Frommes*, Z. analyt. Chem. **97**, 36 (1934).
[6] *C. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1953. p. 159.

Aus dem Institut für medizinische Chemie und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XV

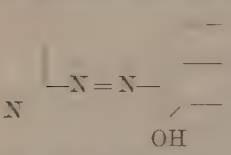
1-(2 Pyridyl-azo)-2-naphthol als komplexometrischer Indikator

Von

H. Flaschka und **H. Abdine**

(Eingelangt am 24. März 1955)

Cheng und *Bray*[1] haben das 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) hinsichtlich seiner Fähigkeit zur Bildung von Metallchelaten näher untersucht und konnten feststellen, daß es mit einer ganzen Reihe von Metallen stabile, zum Teil sehr intensiv gefärbte Komplexe gibt. Dies ist keineswegs überraschend, wenn man die Formel der Verbindung betrachtet: Die Substanz selbst sowie die Metallkomplexe sind in organischen Lösungsmitteln löslich, was PAN als Extraktionsreagens geeignet macht. Daneben haben *Cheng* und *Bray* PAN auch als komplexometrischen Indikator erprobt und Zink (bei pH 5 bis 7) und Kupfer (in essigsaurer Lösung) mit Komplexonmaßlösung titriert. Sie versetzten die kupferhaltige Probelösung mit etwas Eisessig und methanolischer PAN-Lösung und titrierten mit 0.1-m Komplexon bis zum Farbwechsel rot über violett (Kupfer-PAN-Komplexe) nach grüngelb (Mischfarbe des blauen Kupferkomplexonates mit dem Gelb des freien PAN). Wir haben versucht, dieses Verfahren beim Kupfer und auch einigen anderen mit PAN reagierenden Metallen unter Verwendung von 0.01-m und noch verdünnteren Maßlösungen zu verwenden, mußten aber feststellen, daß die Übertragung in den Mikromaßstab nur nach einigen Änderungen möglich war.



Titriert man Mikromengen Kupfer direkt gegen PAN auf Gelb, so wird nur dann ein korrektes Resultat erhalten, wenn man nahe dem Endpunkt mit extrem langsamer Tropfenfolge arbeitet, da der Kupfer-PAN-

Komplex im sauren Medium äußerst träge reagiert. Durch Erhitzen der Lösung kann man beim Kupfer diesem Übel abhelfen und zu üblichen Titrationsgeschwindigkeiten gelangen. Beim Nickel aber z. B. genügt auch ein Erwärmen nicht mehr, um ein normales Arbeitstempo zu erzielen.

Derartige Schwierigkeiten bei der Einstellung des Endpunktes einerseits und die geringe Intensität der Farbe mancher Metallkomplexe andererseits, legten es daher nahe, generell auf eine direkte Titration zu verzichten und das Prinzip der Rücktitration anzuwenden. Die Metallsalzlösung wird mit Essigsäure, PAN und Komplexon versetzt und dessen Überschuß sodann mit einer Kupfermaßlösung zurückgemessen. Titriert man hierbei auf Violett, so ist ein, wenn auch nur sehr geringer, so doch merklicher Kupferüberschuß nötig. Man kann ihn aber unschwer durch eine Indikatorkorrektur berücksichtigen.

Bei Titrationen in 50 bis 100 ml Probevolum beträgt er für eine 0,01-m Maßlösung 0,05 ml.

Korrekturfrei arbeitet man, wenn die auf eben Violett gebrachte Lösung mit Komplexon auf Gelb zurücktitriert wird, wobei man in sehr langsamer Tropfenfolge vorzugehen hat. Letztere Vorsichtsmaßnahme erübrigt sich, wenn in heißer Lösung gearbeitet wird.

Auf diese Art kann man, wie in vorliegender Arbeit ausgeführt wird, nicht nur Kupfer, sondern auch Zink, Nickel, Cadmium, Kobalt, Blei und sicherlich noch einige andere Metalle titrieren. Für das Gallium ist die Anwendung des Verfahrens bereits mitgeteilt worden[2].

Alle diese Metalle sind auch mit anderen Indikatoren komplexometrisch titrierbar. Das wesentliche der neuen Methode besteht jedoch darin, daß in essigsaurer Lösung gearbeitet wird. Das bedeutet, daß man nicht nur neben den Erdalkalien (auf die schon *Cheng* hingewiesen hat), sondern auch neben nicht zu großen Mengen Mangan titrieren kann. Für Titrationen in schwach saurem Medium stand bisher allgemein verwendbar nur die Redox-Indikation nach *Brown* und *Hayes*[3, 4] zur Verfügung. Hierbei wird ein Komplexonüberschuß mit Zinkmaßlösung bei pH 5 zurückgemessen. Bei diesem pH-Wert stören die Erdalkalien auch noch nicht, wohl aber bereits Mangan, wenn mehr als nur Spuren davon vorhanden sind. Die Störung tritt ein, obwohl es unmöglich ist, Mangan auf diesem Wege selbst zu titrieren.

Ein weiterer Vorteil des PAN gegenüber der *Brown-Hayes*schen Indikation ist, daß Reduktions- und Oxydationsmittel die Anzeige nicht stören, es sei denn, sie sind derart stark, daß die komplexometrische Titration als solche unmöglich wird.

Wir versuchten, auch Aluminium nach dem neuen Verfahren zu bestimmen. Bei der Rücktitration des Komplexonüberschusses mit Kupfer bleicht jedoch die violette Farbe immer wieder aus und bleibt

erst bestehen, wenn beträchtlich zu viel Kupfer zugegeben worden ist. Das heißt, daß das Aluminium durch Kupfer aus dem Komplexonat verdrängt wird, obwohl PAN als Konkurrent vorhanden ist: ein Zeichen für die bemerkenswert hohe Stabilität des Kupferkomplexonates in saurer Lösung.

Besonders interessant ist das Verhalten des Kupfer-PAN-Komplexes in ammoniakalischem Medium. Die Titrationen aller schon genannten Metalle können hier ebenfalls durchgeführt werden, indem man nach Zusatz von PAN und Komplexonüberschuß mit einem Puffer pH 10 versetzt, dann mit Kupfer auf Violett und mit Komplexon schließlich auf Gelb titriert. Bemerkenswert ist, daß der Umschlag nach Gelb in ammoniakalischer Lösung auch in der Kälte fast momentan erfolgt. Das Erwärmen der Probelösung ist hier zwar auch zu empfehlen, aber nicht unbedingt nötig. Allerdings werden in ammoniakalischer Lösung Calcium, Magnesium und Mangan mittitriert. Mangan reagiert selbst mit PAN, Calcium und Magnesium jedoch nicht. Doch genügt deren Anwesenheit, um eine zur Bildung des violetten PAN-Kupfer-Komplexes nötige Menge von Kupfer aus dem Komplexonat zu verdrängen.

Dies eröffnet neue Perspektiven. Die Titrationen von Calcium und Magnesium gegen Eriochromschwarz T, wie sie bisher immer durchgeführt wurden, werden durch Spuren von Schwermetallen gestört, was die Zugabe von Kaliumcyanid, Hydroxylamin, Triäthanolamin usw. zur Tarnung oder Ausschaltung nötig machte. PAN wird nicht wie das Eriochromschwarz T durch die genannten Metalle blockiert, so daß man die Titrationen ohne weitere Zusätze durchführen kann. Dies scheint ein nicht unwesentlicher Vorteil des Indikators zu sein, neben dem in solchen Fällen allerdings auch eine kleine Menge von Kupferkomplexonat zugesetzt werden muß.

Man hat aber ferner auch noch die Möglichkeit, ein Schwermetall und z. B. Magnesium in ein und derselben Lösung hintereinander zu bestimmen. Man titriert erst in essigsaurer Lösung das Schwermetall durch Zurückmessen des Komplexonüberschusses mit Kupfer. Die auf rein Gelb titrierte Lösung wird nun durch Ammoniakzugabe alkalisch gemacht und das Magnesium bestimmt.

Ein derartiges Verfahren eröffnet auch den Weg, Komplexonate von Erdalkalien rasch zu analysieren, was im Hinblick auf die steigende Verwendung solcher Verbindungen zu therapeutischen Zwecken von praktischem Wert zu sein scheint. Doch soll darüber an geeigneter Stelle referiert werden.

Lösungen und Reagenzien

Komplexonmaßlösung 0,0100-m. 3,722 g Komplexon III wurden in bidestilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.

Metallsalzlösungen wurden aus analysenreinen Präparaten hergestellt und, soweit nicht aus der Einwaage errechenbar, ihr Gehalt durch Titrationen mit Komplexon nach bekannten Verfahren ermittelt.

Puffer pH 10. 13,5 g Ammoniumchlorid p. a. und 88 ml konz. Ammoniak p. a. werden in bidestilliertem Wasser zu 250 ml gelöst.

PAN-Indikator, 0,1% in Methanol.

Essigsäure, 60%ig.

Arbeitsvorschrift

a) In saurem Medium:

Die nötigenfalls annähernd neutralisierte Probelösung wird mit 2 bis 3 Tropfen Essigsäure je 50 ml Probe und einem Komplexonüberschuß versetzt. Man erwärmt die Lösung auf etwa 70° bis 80° C, setzt 1 bis 2 Tropfen PAN zu und titriert mit 0,01-m Kupfermaßlösung auf Violett. Sodann bringt man mit Komplexonmaßlösung auf eben gelb. Je nach der Menge vorhandenen Kupfers wird durch die blaue Farbe des Kupferkomplexonates die Gelbfärbung nach mehr oder weniger grünlich verschoben. Der Umschlag erfolgt dann von violett über grau nach grünlichgelb.

b) In ammoniakalischem Medium:

Die Probe wird nach eventuell vorausgegangener Neutralisation mit Komplexonüberschuß, Puffer pH 10 und PAN versetzt, erwärmt und wie oben beschrieben titriert.

Berechnung: $(V_K \cdot M_K - V_{Cu} \cdot M_{Cu}) \cdot A =$ mg Metall.

Hierin bedeuten V_K und M_K verbrauchte Milliliter und Molarität der Komplexonlösung, die mit Cu indizierten Buchstaben die entsprechenden Größen der Kupferlösung. A ist das Atomgewicht des zu titrierenden Metalles.

Bemerkungen

Die Titrationen in saurem und ammoniakalischem Medium können auch unmittelbar hintereinander in ein und derselben Probelösung vollzogen werden. Um von der Ungenauigkeit, die durch den Tropfenfehler bedingt ist, weitgehend unabhängig zu werden, empfiehlt es sich, den Endpunkt von Violett auf Gelb mehrmals einzustellen und das Mittel mehrerer Ablesungen an der Komplexon- und Kupferbürette als Grundlage der Berechnung zu nehmen.

Die Genauigkeit der Bestimmungen ist auch beim PAN-Indikator etwa 1 bis 2 Tropfen der 0,01-m-Lösungen. Tabelle 1 läßt dies erkennen. Es ist anzunehmen, daß außer den von uns untersuchten Metallen auch noch andere auf diesem Wege zu erfassen sein werden.

Alle in Tabelle 1 genannten Metalle lassen sich mit der gleichen

Genauigkeit auch in ammoniakalischem Medium titrieren, so daß von einer gesonderten Anführung Abstand genommen wurde. Als einzige Ausnahme ist das Eisen zu erwähnen, das bei Anwesenheit in größeren

Tabelle 1. Titrationen einiger Metalle in saurer Lösung

Metall	ml 0,0100-m Komplexon		
	berechnet	gefunden	Differenz
Cu	1,27	1,28	+0,01
	1,36	1,36	±0,00
	2,28	2,27	−0,01
	5,65	5,70	+0,05
	6,23	6,21	−0,02
	6,92	6,94	+0,02
Ni.....	4,00	4,00	±0,00
		3,99	−0,01
		4,02	+0,02
		3,97	−0,03
Co	4,27	4,26	−0,01
		4,29	+0,02
		4,26	−0,01
Zn	4,22	4,23	+0,01
		4,24	+0,02
Pb	4,03	4,07	+0,04
		4,00	−0,03
		4,03	±0,00
		4,04	+0,01
Fe	4,02	4,07	+0,05
		4,05	+0,02
		4,06	+0,04
		4,06	+0,04

Mengen durch die intensiv rote Färbung des oberhalb von pH 7 existenten Hydroxokomplexonates stört. In Tabelle 2 sind daher nur einige Resultate der Titrationen von Calcium, Magnesium und Mangan angeführt.

Tabelle 3 enthält einige Paartitrationen. Hier haben wir bei dem im ammoniakalischen Medium titrierten Metall mit einer größeren Fehlerbreite zu rechnen. Bei mehrfachem Einpendeln des Endpunktes der sauren Titration erfolgt zwar die Minderung des Fehlers durch Mittelwertbildung; der Fehler der letzten Einstellung an den Büretten geht jedoch in die zweite Titration ein und summiert sich u. U. mit deren Fehler. Doch sind auch diese Werte lediglich mit noch durchaus tragbaren Schwankungen behaftet.

Tabelle 2. Titrationen einiger Metalle in ammoniakalischer Lösung

Metall	ml 0,0100-m Komplexon		
	berechnet	gefunden	Differenz
Ca	1,26	1,24	+0,02
	1,89	1,88	−0,01
		1,87	−0,02
	2,21	2,16	−0,05
	2,83	2,83	±0,00
	3,16	3,17	+0,01
	4,21	4,23	+0,02
		4,24	+0,03
Mg	1,64	1,67	+0,03
	1,85	1,85	±0,00
	2,82	2,81	−0,01
	4,65	4,61	−0,04
		4,66	+0,01
Mn	4,26	4,28	+0,02
		4,26	±0,00
		4,25	−0,01
		4,27	+0,01

Tabelle 3. Titrationen von zwei Metallen hintereinander in derselben Lösung nach p_H-Wechsel

Sauer titriertes Metall	ml 0,0100-m Komplexon			Alkalisch titriertes Metall	ml 0,0100-m Komplexon		
	berechnet	gefunden	Differenz		berechnet	gefunden	Differenz
Pb	4,05	4,07	+0,02	Mg	4,15	4,14	−0,01
		4,05	±0,00			4,15	±0,00
		4,06	+0,01			4,13	−0,02
	1,89	1,88	−0,01				
	3,76	3,71	−0,05	Ca	4,24	4,21	−0,03
	2,32	2,31	−0,01	Mn	4,12	4,15	+0,03
					4,12	4,10	−0,02
Ni.....	2,10	2,09	−0,01				
	4,15	4,12	−0,03	Mg	4,15	4,18	+0,03
	2,18	2,22	+0,04		2,08	2,10	+0,02
	5,05	4,99	−0,06	Ca	8,48	8,43	−0,05
	2,42	2,42	±0,00		4,24	4,32	+0,08
	4,26	4,22	−0,04				
				Mn	4,12	4,13	+0,01
					4,12	4,19	+0,07

Herrn Dr. *K. L. Cheng*, Storrs, Conn. USA, hat uns PAN-Indikator überlassen und von seinen in Druck befindlichen Arbeiten Mitteilung

gemacht. Die Fa. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, stellte uns die Komplexonpräparate zur Verfügung. Den Genannten auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank auszusprechen, ist gerne erfüllte Pflicht.

Zusammenfassung

1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) wurde als Indikator bei komplexometrischen Mikrotitrationen in essigsaurem Medium untersucht. Wegen der Farbschwäche einiger Metall-PAN-Komplexe und wegen der Langsamkeit, mit der manche von ihnen reagieren, empfiehlt es sich nicht, mit Komplexon direkt zu titrieren, sondern besser einen Komplexonüberschuß mit Kupfermaßlösung zurückzumessen. Titriert man hierbei auf die sich rasch einstellende violette Farbe des Kupfer-PAN-Komplexes, so ist eine kleine Indikatorkorrektur in Rechnung zu stellen. Titriert man die violette Lösung mit Komplexon auf Gelb zurück, so erübrigt sich eine Korrektur, man muß aber wegen der Reaktionsträgheit des Indikatorkomplexes in heißer Lösung arbeiten. Die Titration in essigsaurer Lösung erlaubt es, in Gegenwart von Erdalkalien und nicht zu großen Mengen Mangan zu arbeiten. Über die Bestimmung von Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pb und Fe wird berichtet. Aluminium kann nicht bestimmt werden. Die genannten Metalle können auch in ammoniakalischem Medium titriert werden. In solch einer Lösung wird durch Ca, Mg und Mn eine teilweise Verdrängung des Kupfers aus dem Komplexonat bewirkt, so daß auch deren Bestimmung möglich wird. Der Vorteil dieser Titration gegenüber der gegen Eriochromschwarz T liegt darin, daß PAN durch Metallspuren von Cu, Fe, Mn, Al, Ti usw. nicht gestört wird. Die Titrationen in saurem und ammoniakalischem Medium können nacheinander in ein und derselben Lösung vollzogen werden, wodurch es möglich ist, zwei Metalle hintereinander zu bestimmen, z. B. Ni-Mg, Zn-Mn oder Fe-Ca.

Summary

1-(2-pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) was tested as indicator in complexometric microtitrations in acetic acid medium. Because of the weak color of some metal-PAN-complexes and because of the sluggishness, with which some of them react, it is not advisable to titrate directly with complexone. It is better to backtitrate an excess of complexone with a standardized copper solution. If one titrates to the rapidly established violet of the copper-PAN complex, a small indicator correction must be applied. However, if the violet solution is titrated back to yellow with complexone, no correction is needed, but because of the sluggish reactivity of the indicator complex it is necessary to work in hot solution. Titration in acetic acid solution permits working in the presence of alkaline earths and not too large amounts of manganese. A report is given on the determination of Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pb, and Fe. Aluminium cannot be determined. The metals just listed can likewise be titrated in ammoniacal medium. In such surroundings, calcium, magnesium, and manganese partially displace copper from the complexonate so that their determination likewise becomes possible. The advantage of this

titration in contrast to eriochrome T lies in the fact that PAN is not disturbed by traces of Cu, Fe, Mn, Al, Ti, etc. The titrations in acid and ammoniacal medium may be made in succession in the same solution and it thus becomes possible to determine two metals in succession, for instance Ni-Mg, Zn-Mn, or Fe-Ca.

Résumé

Des recherches ont été effectuées sur l'emploi du PAN [1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphtol], comme indicateur complexometrique de microtitrages en milieu acide acétique. Il n'est pas recommandable d'effectuer le titrage direct avec le complexon à cause de la faible coloration des complexes du PAN et de certains métaux et de la lenteur de réaction de nombre d'entre eux. Il est au contraire préférable d'employer un excès de complexon que l'on dose en retour avec une solution titrée de cuivre. Si l'on arrête le titrage à la coloration violette, rapidement développée, du complexe Cuivre-PAN, il faut tenir compte dans les calculs d'une petite correction d'indicateur. Si l'on titre en retour avec le complexon la coloration violette jusqu'à virage au jaune, on peut se dispenser de toute correction; toutefois, la paresse réactionnelle du complexe indicateur oblige alors à travailler dans la solution bouillante. Il est ainsi possible d'effectuer un titrage en solution acide acétique en présence d'alcalinoterreux et d'assez faibles quantités de manganèse. On rend compte des dosages de Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pb et Fe. On ne peut doser l'aluminium. Les métaux énumérés peuvent être également titrés en milieu ammoniacal. Dans une telle solution, il se produit un déplacement partiel du cuivre du complexonate par Ca, Mg et Mn de sorte que le titrage de ces métaux est également possible. L'avantage technique sur le titrage en présence de noir ériochrome T résulte du fait que le PAN n'est pas influencé par la présence de traces de métaux tels que Cu, Fe, Mn, Al, Ti, etc. . . . Ces titrages en milieux acide et ammoniacal peuvent être effectués l'un après l'autre dans la même solution de sorte qu'il est possible de déterminer successivement deux métaux tels que ceux des couples Ni-Mg, Zn-Mn ou Fe-Ca par exemple.

Literatur

[1] *K. L. Cheng* und *R. H. Bray*, Analyt. Chemistry, im Druck.
[2] *H. Flaschka* und *H. Abdine*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 657.
[3] *E. G. Brown* und *T. J. Hayes*, Analyt. Chim. Acta **9**, 6 (1953).
[4] *H. Flaschka* und *W. Franschitz*, Z. analyt. Chem. **144**, 421 (1955).

Aus dem Institut für anorganische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Über die kolorimetrische Bestimmung von Niob mit Tiron

Von

H. Flaschka und **E. Laßner**

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 24. März 1955)

Wäßrige Lösungen der dreiwertigen Kationen von Chrom, Mangan, Kobalt und Eisen, die bereits eine Eigenfarbe besitzen, zeigen bei der Bildung von Komplexonaten (Chelate der Äthylendiamintetraessigsäure) eine beträchtliche Farbvertiefung, was für die drei Erstgenannten von *Přibil* und Mitarbeitern[1] und für das Eisen von *Nielsch*[2] zur photometrischen Bestimmung der Metalle herangezogen wurde. Wir versuchten, auf dieser Basis auch das zur dreiwertigen Stufe reduzierte Niob zu bestimmen, doch führten die Experimente zu keinem positiven Ergebnis.

Es wurden nun Versuche angestellt, eine Komplexbildung mit Tiron nutzbringend zu verwerten. Tiron (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure) wurde bereits von *Yoe* und Mitarbeitern zur kolorimetrischen Bestimmung von Eisen[3], Titan[4] und Molybdän[5] verwendet. Auf Grund der Reaktionsanalogie zwischen Titan und Niob[3] war eine Farbreaktion durchaus zu erwarten.

Bei Zusatz einer wäßrigen Lösung von Tiron zur mit Zink reduzierten Nioblösung zeigte sich eine deutliche Vertiefung der Farbe, die auf Komplexbildung hindeutete. Dies wurde weiterhin dadurch bestätigt, daß sich das Niob auch bei alkalischer Reaktion in Lösung halten ließ. An der Flüssigkeitsoberfläche zeigte sich jedoch ein merklicher Einfluß des Luftsauerstoffes, was an einer Aufhellung zu erkennen war. Dies setzte natürlich einer photometrischen Bestimmung große Schwierigkeiten entgegen.

Überraschenderweise bildet jedoch auch das fünfwertige Niob ein stabiles Tironat von intensiv gelber Farbe. Überraschend deshalb, weil

dem Tiron verwandte Substanzen, wie Pyrogallol, Brenzcatechin und andere mehr, mit Niob nicht, wohl aber mit Tantal[6] färbige Verbindungen geben. Hier ist es jedoch gerade umgekehrt: Niob reagiert unter Farbänderung, während Tantal ohne Einfluß ist. Der Komplex ist von relativ hoher Säurekonzentration an (etwa 5-n an HCl) bis in den alkalischen Bereich stabil. Die Farbe ist zeitlich konstant. Bei steigendem p_H ist eine Farbschwächung zu verzeichnen. Im ammoniakalischen Bereich geht das Gelb in Grün über, beim Ansäuern kehrt die ursprüngliche Farbe wieder. Es dürfte sich dabei analog dem Eisen[4] um eine Änderung der Komplexzusammensetzung handeln.

Bei einer Acidität von 1- bis 2-n Salzsäure stört außer Vanadin[5], das einen intensiv blauviolett gefärbten, instabilen Komplex bildet, kein anderes Metall durch Tironatbildung.

Dreiwertiges Eisen stört durch die Gelbfärbung in salzsaurer Lösung. Durch Reduktion zur zweiwertigen Stufe läßt sich dieses Übel beheben. Als Reduktionsmittel wurden sowohl Zinn-(II)-chlorid als auch Ascorbinsäure verwendet. Letztere bildet zwar mit einer Reihe von Metallen Komplexe, die aber erst bei höheren p_H-Werten stabil sind[8]. Das für die Reduktion zugesetzte Zinn verursacht sowohl in zwei- als auch in vierwertiger Form keine Störungen.

Die mit einem Spektralphotometer Beckman DU aufgenommene Absorptionskurve (Abb. 1) zeigt im Bereich des sichtbaren Lichtes kein Maximum. Dieses liegt im nahen UV, wie Messungen mit einem Zeiss-Opton ergaben*. Die analytischen Messungen wurden mit einem lichtelektrischen Kolorimeter nach *B. Lange* (Blaufilter, 20-ml-KPG-Küvetten) durchgeführt, und zwar wurde mittels einer Eichkurve gearbeitet. Bei der Überprüfung einer anfänglich aufgenommenen Eichkurve ergaben sich starke Schwankungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der einzelnen Werte. Das nähere Studium der Verhältnisse zeigte, daß die Intensität der Gelbfärbung einerseits von der Säurekonzentration, andererseits auch von

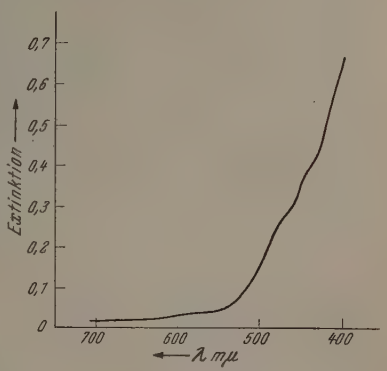


Abb. 1. Absorptionskurve des Niob(V)-Tironates

* Für die Durchführung der Messungen danken wir Herrn Dozent Dr. *E. Schauenstein*, Graz, auch hier aufs herzlichste.

der zugegebenen Menge an Tiron abhängig ist. Messungen mit variierender Säurekonzentration ergaben ein deutliches Maximum bei einer Lösung, die etwa 1,6-n an Salzsäure ist (Abb. 2). Hält man, was unschwer möglich ist, Säure- und Tironkonzentration konstant, ergeben sich gut reproduzierbare Werte.

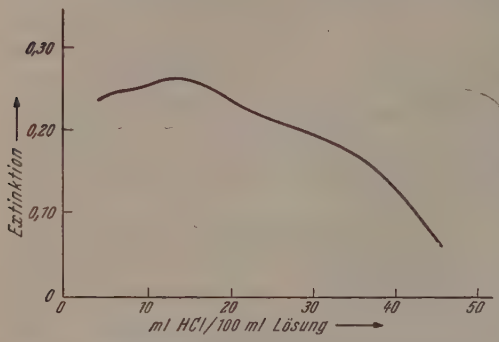


Abb. 2. Abhängigkeit der Absorption des Niobtironates von der Säurekonzentration

Experimentelles

Lösungen und Reagenzien:

Niobpentachloridlösung: Es wurde von käuflichem Niobpentoxyd ausgegangen. Der Aufschluß wurde nach *H. Schaefer* und *C. H. Pietruck*[9] durch fünfstündiges Erhitzen im Bombenrohr, bei einer Temperatur von 280° C mit Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Hierbei ist für den quantitativen Verlauf der Reaktion frisch destillierter und vollkommen wasserfreier Tetrachlorkohlenstoff notwendig. Es hat sich auch als vorteilhaft erwiesen, das Oxyd vor dem Aufschluß zu glühen. Nach Abkühlen und Öffnen des Rohres destilliert man den Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum ab, löst das Chlorid in 5 ml konz. Salzsäure und stabilisiert nach *O. Klawora*[10] sofort mit 10 ml einer kalt gesättigten Ammoniumchloridlösung. Diese Lösung wird je nach Einwaage auf das gewünschte Volumen aufgefüllt. Bei weiterem Verdünnen als auf 100 ml ist darauf zu achten, daß weder die Salzsäure- noch die Ammoniumchloridkonzentration absinken, da sonst sehr leicht Hydrolyse eintritt. Man verwendet zum Verdünnen am besten die nachstehend beschriebene Lösung.

Salzsäure-Ammoniumchlorid-Lösung: 100 ml einer kalt gesättigten Ammoniumchloridlösung und 50 ml konz. Salzsäure werden mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt.

Tironlösung: 2,5%ige wäßrige Lösung. Die Konzentration ist nicht wesentlich. Man muß nur Messung und Eichung mit der gleichen Lösung durchführen. Es wird darauf verwiesen, daß das zu Indikatorzwecken käufliche Präparat meist wechselnde Mengen Natriumchlorid enthält.

Tantallösung: Ausgehend von Tantalpentoxyd verfährt man wie bei der Nioblösung beschrieben.

Die sonst verwendeten Metallsalzlösungen wurden aus p. a.-Präparaten hergestellt und ihr Metallgehalt nach bekannten Verfahren ermittelt.

Ascorbinsäure, fest.

Aufnahme der Eichkurve (Abb. 3)

Aus einer Bürette werden variierende Mengen Niobpentachloridlösung in ein 50-ml-Maßkölbchen eingemessen. Hierauf setzt man 4 ml konz. Salzsäure ($d = 1{,}19$) zu, um die vorgeschriebene Säurekonzentration zu erreichen. Dieser Lösung fügt man 5 ml Tironlösung zu und füllt mit Salzsäure-Ammoniumchlorid-Lösung bis zur Marke auf. Nach gutem Durchmischen kann sofort photometriert werden.

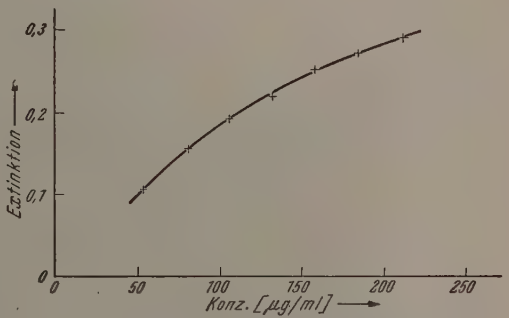


Abb. 3. Eichkurve zur Niobbestimmung. Lange-Kolorimeter, Blaufilter, 20-ml-KPG-Röhrchen

Arbeitsvorschrift

Zur Durchführung der Analysen trägt man die Probelösung in ein 50-ml-Maßkölbchen ein, versetzt mit Salzsäure, um die Endkonzentration von etwa 1,6-n zu erreichen, und verfährt dann wie oben zur Aufnahme der Eichkurve beschrieben. In Gegenwart von Eisen setzt man zu dessen Reduktion etwas feste Ascorbinsäure zu.

Über die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate informiert der in Tabelle 1 enthaltene Auszug aus einer großen Reihe von Werten.

Tabelle 1.

Niob-Konzentration in µg/ml			Zusätze: Konzentration in µg/ml
gegeben	gefunden	Differenz	
55	56	+1	
52	53	+1	61 Ta
52	53	+1	200 Fe, 600 Sn (zwei- und vierwertig)
68	69	+1	182 Ta
90	92	+2	61 Ta, 400 Fe
105	109	+4	122 Ta
105	107	+2	52 Ta, 400 Fe
105	106	+1	243 Ta
114	112	−2	122 Ta, 200 Fe
157	159	+2	182 Ta
157	157	0	122 Ta, 200 Fe
170	170	0	310 Ta, 400 Fe

Wie man erkennt, ist mit einer mittleren Abweichung von etwa 2 μg/ml zu rechnen. Dies ist beim Arbeiten mit dem 50-ml-Kölbchen ein absoluter Wert von 0,1 mg bei Niobmengen von 2,5 bis 8,5 mg. Man sieht ferner, daß die Anwesenheit selbst beträchtlicher Mengen Tantal, Eisen und Zinn ohne Einfluß auf das Ergebnis ist.

Der Fa. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, die uns Tiron zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle bester Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung

Es wird über Versuche berichtet, Niob(III) mit Komplexon zu einem gefärbten Komplex reagieren zu lassen. Es konnte kein Ergebnis erzielt werden. Wohl aber bildet Tiron mit Niob(III) einen gefärbten Komplex, der jedoch gegen Luftoxydation nicht beständig ist. Es wurde gefunden, daß auch Niob(V) einen Komplex bildet, der intensiv gelb gefärbt ist und in einem Bereich von etwa 5-n an Salzsäure bis ins Alkalische beständig bleibt. Farbänderung im alkalischen nach grünlich deutet auf einen Wechsel der Zusammensetzung hin. Die zeitlich konstante Gelbfärbung im sauren Gebiete ist von der Salzsäuremenge und Tironkonzentration abhängig, die beide leicht eingehalten werden können. Bei der kolorimetrischen Bestimmung des Niob im Lange-Kolorimeter mit Blaufilter stört nur Vanadin(V), das einen blauen instabilen Komplex bildet. Eisen stört durch die Gelbfärbung seines Chlorides; diese Störung kann durch Reduktion mittels Ascorbinsäure ausgeschaltet werden. Der mittlere Fehler von Bestimmungen an 2,5 bis 8,5 mg Niob in 50 ml Lösung beträgt 0,1 mg. Bestimmungen neben der drei- und mehrfachen Menge Tantal, Eisen und Zinn zeigten keine Vergrößerung des Fehlers.

Summary

A report is given of attempts to produce a colored complex with niobium (III). No result was obtained. Tiron does form a colored complex with niobium (III) but it is not stable against air-oxidation. It was found that niobium(V) also forms a complex (deep yellow) which is stable in a range from about 5 *N* hydrochloric acid to basic. Color changes toward greenish in the basic region point to a change in composition. The life of the yellow color in the acid region is dependent on the amount of hydrochloric acid and the concentration of tiron, and both of these are easy to maintain. The colorimetric determination of niobium in the Lange colorimeter with blue filter is interfered with only by vanadium(V) which forms a blue unstable complex. This interference can be eliminated by reducing with ascorbic acid. The mean error in determinations of 2.5 to 8.5 mg niobium in 50 ml solution is 0.1 mg. No increase in the error was observed in determinations conducted in the presence of three or four times as much tantalum, iron, and tin.

Résumé

On rend compte de recherches effectuées sur les réactions du niobium(III) avec les complexons susceptibles de donner naissance à un complexe coloré.

Elles n'ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants. C'est ainsi que le «Tiron» et le niobium(III) forment un complexe coloré qui toutefois n'est pas stable à l'air en présence duquel il s'oxyde. On a découvert que le niobium(V) fournit également un complexe intensément coloré en jaune et qui reste stable dans une solution chlorhydrique dont l'acidité peut varier d'une concentration 5 N jusqu'à l'alcalinité.

L'apparition d'une coloration verdâtre en solution alcaline correspond à un changement de composition. La couleur jaune, stable en milieu acide, dépend de la quantité d'acide chlorhydrique et de la concentration du «Tiron», il est facile de maintenir la constance de ces deux caractéristiques. Seul le vanadium(V) perturbe le dosage colorimétrique du niobium dans un colorimètre de Lange avec filtre bleu car il donne lieu à la formation d'un complexe bleu instable. Le fer est gênant par la coloration jaune de son chlorure. Cet inconvénient peut être éliminé par réduction à l'aide d'acide ascorbique. L'erreur moyenne de détermination portant sur des quantités de 2,5 à 8,5 mg de niobium en 50 ml de solution atteint 0,1 mg. Elle n'est pas accrue lorsque les déterminations sont effectuées en présence de tantale, de fer et d'étain en quantités pouvant dépasser le triple de celle du niobium.

Diskussion

F. *M. Bakker* (Eindhoven): Wurde auch das Verhalten von Molybdän und Wolfram gegenüber Tiron untersucht?

H. *E. Laßner:* Ja. Die Komplexbildung des Molybdäns mit Tiron wurde von *Yoe* und Mitarbeitern bereits bestätigt und auf dieser Grundlage eine kolorimetrische Bestimmungsmethode für Molybdän ausgearbeitet.

Literatur

[1] *R. Přibil*, Komplexony v chemické analyse. Prag: Akademie-Verlag. 1953.
[2] *W. Nielsch* und *H. Boeltz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 481.
[3] *J. H. Yoe* und *A. R. Armstrong*, Analyt. Chemistry **19**, 100 (1947).
[4] *J. H. Yoe* und *A. L. Jones*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 111 (1944).
[5] *J. H. Yoe* und *F. Will*, Analyt. Chim. Acta **6**, 450 (1952).
[6] *O. Tomicek* und *L. Jerman*, Chem. Listy **46**, 144 (1952).
[7] *G. Schwarzenbach* und *A. Willi*, Helv. Chim. Acta **34**, 528 (1951).
[8] *E. Hines* und *D. F. Boltz*, Analyt. Chemistry **24**, 947 (1952).
[9] *H. Schaefer* und *C. H. Pietruck*, Z. anorg. Chem. **264**, 2 (1951).
[10] *O. Klawora*, Dissertation, Techn. Hochschule Graz. 1953.

National Research Council, Cairo

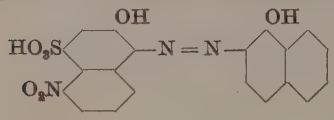
Extraktionsanalytische Verwendung des nicht sulfonierten Eriochromschwarz T

Von

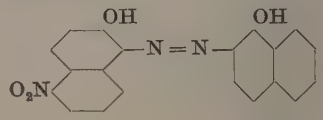
H. Flaschka

(Eingelangt am 24. Oktober 1955)

Eriochromschwarz T wurde von *Schwarzenbach* und Mitarbeitern[1] als Metallindikator bei komplexometrischen Titrationen eingeführt. Die Verbindung (Formel I) regiert sowohl mit Wasserstoffionen als auch mit einer Reihe von Metallionen. In saurem Medium ist die wäßrige Lösung des Farbstoffes rot, bei p_H-Werten zwischen 6,3 und 11,5 ist sie tiefblau, während in stark alkalischem Gebiete eine orangerote Farbe zu beobachten ist. Bei Zugabe von Metallionen im p_H-Gebiet um etwa 10 tritt durch Komplexbildung ein äußerst scharfer Farbwechsel von blau nach weinrot auf. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist äußerst groß und man kann noch 10^{-6} bis 10^{-7} Mole Magnesium pro Liter nachweisen. Es war anzunehmen, daß durch Weglassen der Sulfogruppe eine Verbindung (Formel II) resultieren würde, die Metallkomplexe bilden kann, die ihrerseits mittels organischer Solvenzien extrahierbar sein sollten.



I
Eriochromschwarz T



II
Erio OS

Diese Erwartungen wurden bei den vorläufigen Untersuchungen, über die hier berichtet werden soll, vollauf bestätigt. Für die Verbindung, die einige recht günstige Möglichkeiten in analytischer Hinsicht eröffnet, wird die abkürzende Bezeichnung Erio OS (ohne Sulfogruppe) vorgeschlagen*.

* Die Substanz wurde von der Fa. Geigy, Manchester, England, synthetisiert und uns zur Verfügung gestellt, wofür auch hier der herzlichste Dank ausgesprochen sei.

Das Verhalten des Erio OS hinsichtlich der Farbänderungen bei verschiedenen pH-Werten ist dem des Eriochromschwarz T völlig analog. Schüttelt man eine Butanollösung des Farbstoffes (der auch in anderen organischen Solvenzien, nicht aber in Wasser löslich ist), mit angesäuertem Wasser, so färbt sich die Butanolschichte rot. Beim Schütteln mit Wasser, das etwas Puffer vom pH 10 enthält (Ammoniak + Ammoniumchlorid), tritt eine rein kornblumenblaue Färbung auf. Schütteln mit stark alkalischem Wasser färbt die Butanolphase rot.

Es wurden nun Versuche unternommen, die mit Puffer vom pH 10 versetzten Lösungen verschiedener Metallsalze mit einer Lösung von Erio OS in Butanol zu schütteln. Über die hierbei erhaltenen Resultate informiert die erste Zeile in Tabelle 1. Wenn man von den sehr seltenen

Tabelle 1. Extraktion von Metallionen mit Erio OS und Butanol

Zugesetztes Reagens	Ionen der Metalle											
	Ca	Mg	Mn	Zn	Cd	Co	Ni	Cu	Hg	Pb	In	Ga
Ammoniak	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tatrat	–	–	+	+	–	–	–	+	·	–	–	–
Tatrat zurück	–	–	+	+	–	–	–	+	–	–	–	+
Komplexon III	–	–		–	–	·	·	–	–	–	–	–
Komplexon III zurück	–	–	–	–	–	+	+	+	–	–	–	+
Kaliumcyanid	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	+	+
Kaliumcyanid zurück	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	+	+
Oxalat	–	–	+	+	–	+	+	+	–	–	+	+
Oxalat zurück	–	–	+	+	–	+	+	+	–	–	+	+
Sulfaminsäure	–	+				+	+					
Sulfaminsäure zurück	–	+				+	+	+				
Thioäpfelsäure	–	+	+	–	–	–	+	–	–	–	–	–
Thioäpfelsäure zurück	–	+	+	–	–	+	+	–	–	–	–	+
Fluorid	–	–	+	+						–		
Fluorid zurück	–	–	+	+		+	+	+		–		

+ bedeutet: der Metallkomplex geht in die Butanolphase

– bedeutet: der Metallkomplex geht in die Wasserphase

„zurück" bedeutet Rückschüttelung. Das heißt, der Metallkomplex wird durch Schütteln einer nur Ammoniak enthaltenden, wäßrigen Lösung in die Butanolphase gebracht. Diese wird abgetrennt und mit einer ammoniakalischen, wäßrigen Lösung des angegebenen Reagens geschüttelt. + bedeutet, daß der Komplex im Butanol verbleibt, – zeigt die Rückkehr in die Wasserphase an.

Metallen Indium und Gallium absieht, reagiert unter den gegebenen Bedingungen nur eine beschränkte Anzahl zweiwertiger Metallionen. Die Reaktion zeigt sich in einem Umschlag der Farbe der Butanolschicht von blau nach rot. Auch hier sehen wir, in Analogie zum Eriochromschwarz T, bei den Komplexen verschiedener Metalle diverse Nuancen der Rotfärbung. Die bis zu einem gewissen Grade ausgeprägte Selektivität der

Reaktion gestattet eine sehr günstige Anwendung des Erio OS in der qualitativen Analyse.

Soweit bis jetzt untersucht, reagieren die nachstehenden Metalle nicht: Alkalimetalle, Sr, Ba, Fe^{+3}, Ti, As, Sb, Sn, Ag, Tl, Be, Cr, Bi, Ce, Zr, Nb, Ta, ferner U, Mo, W, V in den höchsten Wertigkeitsstufen. Die niederen wurden nicht untersucht. Nicht geprüft wurde auf Edelmetalle und seltene Erden.

Fe^{+2} zerstört den Indikator. Al reagiert so langsam, daß erst nach einer Schütteldauer von etwa 5 Minuten und mehr eine schwache violette Färbung erscheint. Da die Reaktionen der anderen Metalle schon längst vorher eingetreten sind, braucht eine Störung durch Aluminium nicht befürchtet zu werden und man kann es vom praktischen Standpunkt aus als nichtreagierend bezeichnen.

Mangan wird durch den Luftsauerstoff oxydiert und bildet dann einen höherwertigen, gelben Komplex. Diese Störung kann jedoch durch Zugabe von etwas Ascorbinsäure, die die Oxydation verhindert, leicht unterbunden werden.

Die Empfindlichkeit der Nachweisreaktionen ist sehr groß. So läßt sich z. B. Mangan oder Magnesium aus 50 ml Lösung unter deutlicher Rotfärbung der Butanolschichte extrahieren, wenn nur wenige Hundertstel Mikrogramm Metall anwesend sind. Genauere Daten müssen jedoch für die einzelnen Metalle erst erarbeitet werden.

Interessante Ergebnisse brachten Studien über die Extrahierbarkeit der Metallionen in Gegenwart anderer Komplexbildner. Über die in dieser Hinsicht unternommenen Versuche gibt ebenfalls Tabelle 1 Auskunft. Folgende Methodik wurde hierbei verwendet: In einem Reagensglas wurden etwa 2 bis 3 ml der Metallsalzlösung mit einem Gehalt von zirka 5 bis 10 μg Metall mit einigen Tropfen Puffer vom pH 10 versetzt und mit 1 bis 2 ml einer etwa 10^{-3}-m Lösung von Erio OS in Butanol überschichtet und geschüttelt. Gegebenenfalls wurde der Metallsalzlösung auch eines oder mehrere der angeführten Maskierungsmittel zugesetzt. Zur Untersuchung der Rückschüttelung wurde nach Trennung der Schichten die Butanolphase mittels Pipette abgezogen, in ein anderes Reagensglas übergeführt und dort mit einer wäßrigen Lösung des Maskierungsmittels und Pufferlösung geschüttelt*.

Aus den Daten der Tabelle kann man einige hoch selektive, ja sogar spezifische Nachweise ablesen.

* Für die praktische Durchführung sei zusätzlich erwähnt, daß wegen der hohen Empfindlichkeit der Reaktionen an die Reinheit der verwendeten Präparate die höchste Anforderung zu stellen ist. So wurde ein handelsübliches Butanol wegen der darin enthaltenen Metallspuren erst nach Rektifikation als brauchbar befunden. Aus den gesammelten Butanolschichten läßt sich der Alkohol durch einfache Destillation in einem Reinheitsgrad wiedergewinnen, der sofortige erneute Verwendung gestattet.

Aus einer ammoniakalischen Lösung, die Tartrat und Cyanid enthält, wird nur Mangan extrahiert. In Gegenwart von Tartrat oder Oxalat läßt sich Zink neben Cadmium nachweisen usw.

Bemerkenswert ist die unterschiedliche Wirkung der Maskierung bei einigen Metallen beim Hin- bzw. Rückschütteln. So werden z. B. bei der Extraktion neben Tartrat Nickel und Kobalt in der wäßrigen Phase fixiert. Wurden diese Metalle jedoch einmal aus tartratfreier Lösung in die organische Phase gebracht, so ist eine Rückführung durch Schütteln mit ammoniakalischer Tartratlösung in die Wasserphase nicht mehr möglich. Sie verbleiben im Butanol. Dies eröffnet weitere analytische Trennungsmöglichkeiten. Allerdings muß in einem solchen Falle die Extraktion erschöpfend durchgeführt werden, d. h. es ist mit einer Erio OS-Lösung in Butanol so lange in Portionen zu extrahieren, bis die letzte Portion keine Reaktion mehr ergibt. Anderenfalls besteht die Möglichkeit, daß wegen bevorzugter Komplexbildung nur ein einziges Kation, das in größerer Menge vorhanden ist, ausgeschüttelt wird. Bei der erschöpfenden Extraktion tritt aber dann die Schwierigkeit auf, daß nach Durchführung der Rückschüttelung der Nachweis des verbleibenden Metalles mißlingt, da neben der großen Menge nunmehr freien Farbstoffes eine Rotfärbung nicht mehr erkannt werden kann. Diese Schwierigkeit kann man jedoch umgehen, indem man die nunmehr vorhandene Lösung mit angesäuertem Wasser schüttelt. Hierbei geht das Metall unter allen Umständen in die Wasserphase und kann in dieser nach Zugabe von Ammoniak durch Schütteln mit einer Erio OS-Butanollösung geringer Konzentration einwandfrei nachgewiesen werden.

Außer den in der Tabelle angeführten Maskierungsmitteln wurden auch noch einige andere untersucht, in die Tabelle jedoch nicht aufgenommen, da sie keine besonderen Ergebnisse zeigten. So reagiert z. B. Tiron ganz analog wie Komplexon und die Wirkung von Zitronensäure unterscheidet sich nicht von der der Weinsäure.

Im Zusammenhang mit Vortrennungen durch andere Reagenzien lassen sich weitere Steigerungen der Selektivität erzielen. Man kann alle sonst reagierenden Metalle durch Thioacetamid in ammoniakalischer Lösung fällen und im Filtrat oder Zentrifugat Calcium und Magnesium nachweisen. Der Nachweis von Magnesium neben Calcium durch dessen Maskierung mit Sulfamin- oder Thioäpfelsäure hängt von den Mengenverhältnissen ab und muß noch näher studiert werden. Bei Zusatz von sehr großen Mengen Maskierungsmittel wird auch die Magnesiumreaktion zweifelhaft.

Durch Photometrieren der Butanolschichte lassen sich auch sehr genaue quantitative Bestimmungen durchführen. Man photometriert entweder das gebildete Rot oder das verbliebene Restblau. Die Eichkurven zeigen voll reproduzierbare, scharfe Knicke, die auf eine Änderung des

Verhältnisses Metallion: Erio OS zurückzuführen sind. Je nach dem Mengenverhältnis der Reaktanten erhält man 1 : 1-, 1 : 2- usw. Komplexe, was auch vom Eriochromschwarz T her bekannt ist. Über die photometrischen Bestimmungen wird demnächst gemeinsam mit *E. Lassner* anderwärts berichtet werden.

Es wurden auch Versuche angestellt, das Erio OS als Metallindikator bei chelatometrischen Titrationen in nichtwäßrigem Medium zu verwenden. Bisher konnten jedoch keine brauchbaren Resultate erzielt werden. Die Umschläge sind unscharf und sehr schleppend. Dies mag zum Teile auf die geringere Komplexfestigkeit oder aber auch auf die Langsamkeit der Komplexbildung zurückzuführen sein.

Das hier Mitgeteilte stellt das Ergebnis vorläufiger, noch in keiner Richtung hin vollständiger Untersuchungen dar. Doch kann schon jetzt erkannt werden, daß im Erio OS eine Substanz gefunden wurde, die für verschiedene analytische Zwecke neue praktische Möglichkeiten eröffnet.

Zusammenfassung

Erio OS (die dem Eriochromschwarz T analoge Verbindung ohne Sulfogruppe) ist in organischen Solvenzien löslich und bildet mit einigen zweiwertigen Metallen sowie Indium und Gallium rot gefärbte, extrahierbare Komplexe. Die Komplexbildung kann selektiv durch Maskierungsmittel unterbunden werden. Es wird über einige spezifische Nachweise hoher Empfindlichkeit berichtet. Die extrahierten Metallkomplexe können in der organischen Phase photometrisch sehr genau bestimmt werden. Die Mehrzahl anderer Metallionen stört nicht, selbst bei Anwesenheit in größeren Mengen.

Summary

Erio OS (which is analogous to Eriochrome black T without sulfonic groups) is soluble in organic liquids. It forms red extractable complexes with several bivalent metals and also indium and gallium. The complex formation can be selectively prevented by masking agents. Several specific tests of high sensitivity are described. The extractable metal complexes can be determined very accurately in the organic phase by photometry. Most of the other metal ions do not interfere, even if present in considerable proportions.

Résumé

L'Erio OS (semblable au noir Eriochrome T, mais sans groupe sulfo) est soluble dans les solvants organiques; il donne lieu à la formation de complexes colorés en rouge avec les métaux bivalents, ainsi qu'avec l'Indium et le Gallium, et qui sont susceptibles d'être séparés par extraction. Il est possible d'inhiber sélectivement la formation de complexes à l'aide de réactifs masquants. On décrit quelques identifications spécifiques de grande sensibilité. Après leur extraction il est possible de doser les complexes métalliques dans la phase organique, par photométrie, avec une grande précision. La plupart des autres ions métalliques n'apportent aucune perturbation même s'ils sont présents en grandes quantités.

Diskussion

H. *H. Spingler* (Mannheim): Von den mit Komplexon reagierenden Metallen lassen sich Calcium, Magnesium usw. mit einem organischen Lösungsmittel nicht ausschütteln.

H. *H. Flaschka:* Nein. Ich habe die wäßrige Phase mit Komplexon versetzt und dann farbstoffhältiges Butanol zugegeben. Dieses bleibt nach dem Umschütteln klar. Nimmt man aber eine Lösung derselben Metalle ohne Komplexon und schüttelt sie mit farbstoffhältigem Butanol, so gehen alle Metalle in die Butanolphase.

H. *H. Spingler:* Es ist mir nicht klar, warum sie aus der Komplexonlösung nicht extrahiert werden.

H. *H. Flaschka:* Die Metallkomplexonate sind stabiler als die Farbstoffkomplexe. Doch spielt auch die Reaktionsgeschwindigkeit eine Rolle. Sind die Metalle aus der komplexonfreien wäßrigen Lösung in die organische Phase übergegangen und gibt man dann der wäßrigen Lösung Komplexon zu und schüttelt, so gehen alle Metalle außer Nickel, Kobalt und Kupfer in die wäßrige Phase zurück.

H. *H. Spingler:* Ist es nicht möglich, daß dies durch die noch nicht vollzogene Gleichgewichtseinstellung verursacht ist?

H. *H. Flaschka:* Nein, das ist nicht der Fall. Es besteht volle Analogie zum Erio T. Setzt man einer Kupferlösung Erio T zu, so wird sie rot. Man kann dann soviel Komplexon zusetzen, als man will, die Lösung bleibt rot. Gibt man aber zuerst Komplexon zu, so wird das Kupfer maskiert und die Lösung bleibt auch nach Zusatz von Erio T blau. Es ist das nicht allein eine Frage der Komplexkonstanten, sondern auch eine Frage der Kinetik.

H. *H. Spingler:* Ich war der Meinung, Sie hätten auch die Kinetik studiert.

H. *H. Flaschka:* Nein.

H. *H. v. Bidder* (Basel): Welche Mengen können extrahiert werden?

H. *H. Flaschka:* Mit einem Liter Butanol etwa 15 bis 50 g. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei ganz geringen Farbstoffmengen im Bereich von etwa 0,01 μg.

H. *H. v. Bidder:* Haben Sie neben Butanol auch andere nicht wäßrige Lösungsmittel versucht?

H. *H. Flaschka:* Wir haben zwar einige orientierende Versuche unternommen, können aber bisher nur über Butanol berichten.

H. *H. v. Bidder:* Wie verhält sich z. B. Eisessig?

H. *H. Flaschka:* Dieser ist für uns ohne Interesse, da er sich mit Wasser mischt.

H. *W. Nielsch* (Seelze): Mir fiel auf, daß sich Barium und Strontium nicht in der Tabelle finden. Daher möchte ich nach deren Verhalten fragen. Es ergäbe sich eventuell eine gute Möglichkeit Calcium und Magnesium aus Strontium- und Bariumpräparaten abzutrennen.

H. *H. Flaschka:* Unsere bisherigen Untersuchungen erlauben noch keine Aussage über die Frage der Nachweisbarkeit bei extrem differierenden Mengenverhältnissen.

Literatur

[1] *G. Schwarzenbach* und *W. Biedermann*, Helv. Chim. Acta **31**, 678 (1948).

Laboratory for Analytical Chemistry, University of Ghent (Belgium)

The Separation of Micro-Amounts of Indium from Zinc by Liquid-Liquid Extraction

By

L. Kosta* and **J. Hoste**

(Received March 21, 1955)

Introduction

In the course of an investigation on the determination of trace amounts of Indium in Zinc by radioactivation analysis, there was a need for a rapid quantitative separation of these elements from each other.

Fresenius and *Jander*[1] mention a separation by liquid-liquid extraction from 4.5 M HBr with diethylether, stating however that there occured some extraction of zinc, needing a subsequent separation by classical chemical means.

From the data in the recent literature[2–5], it results that indium in the trivalent state can easily be extracted into diethylether from hydrobromic acid solutions. Till now there is no literature on the extraction of zinc, except a paper of *Bock* and co-workers[5], who determined the distribution coefficients of a number of metallic bromides in the system HBr-diethylether. Details about the method employed for the determination of zinc in either phase are not given**.

It seemed therefore desirable to obtain more reliable data about the distribution coefficient of $ZnBr_2$. In the present work the radionuclides ^{114}In and ^{65}Zn have been used in the study of the distribution coefficients of zinc and indium in aqueous solutions of HBr as a function of the acid concentration.

* *L. Kosta*, on leave from the Institute "J. Stefan", Ljubljana, Yugoslavia, expresses his indebtedness to Prof. *J. Gillis*, Rector of the University of Ghent, for the permission to work in his laboratory and to the Institute "J. Stefan" for the financial support during this investigation.

** Recently the quantitative extraction of zinc chloride by methyldioctylamine-trichloroethylene has been reported[7]. The authors do not mention the behaviour of indium under the conditions employed.

I. Extraction of $ZnBr_2$ by Diethylether

Procedure

To determine the distribution coefficient, 10 ml of the aqueous solution of a given concentration as to HBr and radioactive metal ion are pipetted into a separatory funnel. 10 ml of the fresh distilled solvent are added (without pre-equilibration with the acid) and the funnel is shaken by hand through 5 minutes. The phases are then left to separate for some hours or over night. The aqueous phase is carefully separated and cought into a 50-ml measuring flask, the volume made up with acid of the same normality, added from a burette, to determine the change of volume after shaking. The volume of the organic phase is determined in the same manner by making up with diethylether. 4 ml aliquot of each phase are then transferred into a vial fitting a welltype sodium iodide crystal. Then the activity is determined. The distribution coefficients are calculated from the activity data, after correction for the changes of volume.

The results from Table I indicate a relatively high extraction of zinc. The values obtained are about twice as high as those resulting from

Table I. The distribution of $ZnBr_2$ between ether and hydrobromic acid as a function of the concentration of hydrobromic acid

HBr Mol/*L*	$ZnBr_2$ Mol/*L*	c/sec aq. ph.	c/sec org. ph.	vol. aq. ph.	vol. org. ph.	*K*	% Zn org. ph.
1	0.1	115	1.4	10.6	9.0	0.014	1.4
2	0.1	144	3.7	10.9	8.9	0.031	3.1
		146	4.1	10.9	8.7	0.035	3.4
3	0.1	76	6.1	11.4	8.3	0.110	9.9
		76	6.1	11.4	8.2	0.111	10.0
3.5	0.075	146	8.9	11.5	7.8	0.090	8.3
		145	9.3	11.5	7.7	0.096	8.7
4	0.1	75	5.8	12.0	7.5	0.123	11.0*
		76	4.9	12.1	7.4	0.098	8.9
5	0.1	78	3.3	13.7	5.5	0.105	9.5
		79	2.9	14.1	5.3	0.098	8.9

* Probably some aqueous phase included with the organic solvent.

the experiments of *Bock* and co-workers. At concentrations of hydrobromic acid above 3 M the value for the extractability of zinc, expressed in percent extraction is practically constant, amounting to about 9%. As already noted by *Bock*, the solubility of the organic phase in aqueous solution increases with the HBr concentration.

From the study of the extractability of zinc at a constant (4 M)

concentration of hydrobromic acid as a function of the zinc concentration, a slight increase of the distribution coefficients appears only at highest concentrations of zinc (Table II). On the other hand an increased solubility of ether has been noted in concentrated zinc bromide solutions. The high extractability of zinc with ether practically excludes this method as a quantitative separation of indium from zinc.

Table II. Distribution of $ZnBr_2$ between ethylether and hydrobromic acid as a function of the zinc concentration

Zn Mol/L	HBr Mol/L	c/sec aq. ph.	c/sec ether ph.	vol. aq. ph.	vol. ether ph.	K	% Zn ether ph.
$9.0 \cdot 10^{-1}$	4	187	8.3	14.1	3.8	0.13	11.7
$1.0 \cdot 10^{-1}$	4	188	10.8	11.7	6.2	0.11	9.7
		188	10.8	11.6	6.6	0.10	9.2
$1.1 \cdot 10^{-2}$	4	207	13.2	11.3	7.0	0.10	9.3
		206	11.5	11.2	7.1	0.09	8.2
$2.0 \cdot 10^{-3}$	4	206	11.1	11.3	6.8	0.09	8.3
		208	11.3	11.3	6.9	0.09	8.3
$9.3 \cdot 10^{-4}$	4	189	10.4	11.6	6.8	0.095	8.6

II. Extraction of $ZnBr_2$ by Isopropylether

In a similar system, isopropylether behaves quite differently, as demonstrated by a study of the distribution coefficient at HBr concentrations varying from 0.5 to 8 M. From the results, summarized in Table III, the zinc extraction appears to be much smaller than with diethylether from an equal HBr concentration. Moreover, only small changes of volumes occur when equal volumes of HBr are equilibrated with isopropylether, as long as the concentration of the acid does not exceed 7 M.

The only value for the distribution of zinc bromide between isopropylether and hydrobromic acid found in the literature is the one given by *J. E. Hydgens* and *L. C. Nelson*[6] ($K = 10^{-5}$) and differs from the value obtained in our experiments.

III. Extraction of $InBr_3$ by Isopropylether

The extraction of indium into isopropylether has been already studied by the same authors[6] who found for 4.5 M HBr, $K = 4.25$.

For our purpose, however, it was necessary to study the distribution coefficient throughout the entire HBr range considered. The results are summarized in Table V.

Regardless of the concentration of zinc bromide, the distribution coefficient remains very small throughout the whole range studied, from 2 M to $6.5 \cdot 10^{-4}$ M $ZnBr_2$ (Table IV).

Table III. Distribution of $ZnBr_2$ between isopropylether and hydrobromic acid as a function of the HBr concentration

HBr Mol/L	$ZnBr_2$ Mol/L	c/sec ph. aq.	c/sec ph. org.	vol. ph. aq.	vol. ph. org.	K	% Zn ph. org.
0.5	0.1	195	0.8	9.9	8.9	0.0044	0.4
		195	0.7	9.9	9.0	0.0036	0.4
1	0.1	193	0.9	9.85	8.9	0.0047	0.5
		197	0.6	9.95	8.9	0.0033	0.3
2	0.1	396	1.5	9.90	9.2	0.0041	0.4
		387	0.9	9.95	9.2	0.0025	0.3
3	0.1	190	1.2	9.95	8.6	0.0073	0.7
		196	3.7	9.8	8.9	0.020	2.0*
4	0.1	196	1.1	9.9	8.7	0.0066	0.7
		200	1.1	9.8	—	—	
5	0.1	198	1.1	9.9	8.7	0.0065	0.7
		200	1.2	10.0	8.7	0.0070	
6	0.1	197	1.25	10.0	8.6	0.0074	0.7
		195	1.3	—	—	—	
7	0.1	191	1.6	11.2	8.3	0.0115	1.0
8	0.1	210	1.1	14.65	5.1	0.0155	1.5

* Probably some aqueous phase included into the organic solvent.

Table IV. Distribution of $ZnBr_2$ between isopropylether ether and hydrobromic acid as a function of the zinc concentration

HBr Mol/L	$ZnBr_2$ Mol/L	c/sec ph. aq.	c/sec ph. org.	vol. ph. aq.	vol. ph. org.	K	% Zn ph. org.
2	2	189	2.2	9.8	9.9	0.0115	1.1
4	1	404	2.4	9.8	9.4	0.0062	0.6
6	1	396	2.6	10.8	8.35	0.0084	0.8
6	0.1	163	1.1	10.2	9.3	0.0072	0.7
6	0.01	171	1.1	10.05	9.3	0.0070	0.7
6	0.00065	153	0.9	10.1	9.35	0.0063	0.6
		151	1.1	10.05	9.3	0.0078	0.8

The value of $K = 4.25$ at 4.5 M HBr by *Hydgens* and *Nelson* appears to be in good agreement with our results obtained by interpolation between 4 and 5 M HBr.

The variations of K as a function of the indium concentration are evident from Table VI. K increases with the indium concentrations.

From the experiments resulted in Table VI, it appears that, at 6 M HBr, the extraction of $InBr_3$ is quantitative (97%) whereas the extraction of $ZnBr_2$ is still negligibly small (0.7%).

Table V. Extraction of indium into isopropylether as a function of the concentration of hydrobromic acid

HBr Mol/L	$InBr_3$ Mol/L	c/sec ph. aq.	c/sec ph. org.	vol. ph. aq.	vol. ph. org.	K	% In ph. org.
1	$1.4 \cdot 10^{-4}$	138	0.64	9.5	9.7	0.0046	0.5
2	$1.4 \cdot 10^{-4}$	137	4.2	9.6	9.8	0.031	3
3	$1.4 \cdot 10^{-4}$	111	30	9.75	9.6	0.27	21.2
4	$1.4 \cdot 10^{-4}$	49	93	9.85	9.45	1.90	65.5
		52	93	9.65	9.55	1.79	64.2
5	$1.4 \cdot 10^{-4}$	13.6	133	9.85	9.6	9.78	90.7
6	$1.4 \cdot 10^{-4}$	4.4	140	10.1	9.4	31.8	97.0
		3.65	112	10.05	9.35	33.0	97.1
		8.8	261	9.95	9.3	29.6	96.7
7	$1.4 \cdot 10^{-4}$	8.1	148	11.1	8.3	18.3	94.7
8	$1.4 \cdot 10^{-4}$	62.0	28.2	14.7	5.1	0.45	31.0

Table VI. Extraction of indium tribromide into isopropylether as a function of the indium concentration

$InBr_3$ Mol/L	HBr Mol/L	c/sec aq. ph.	c/sec org. ph.	vol. aq. ph.	vol. org. ph.	K	% In org. ph.
10^{-1}	6	1.6	235	9.9	9.5	153	99.3
10^{-2}	6	2.2	136	10.05	9.3	68	98.5
$1.1 \cdot 10^{-3}$	6	3.5	123	10.1	9.3	38	97.6
$1.4 \cdot 10^{-4}$	6	3.65	112	10.05	9.35	33	97.2

The influence on the extraction of $InBr_3$ from a very high concentration of $ZnBr_2$ in 6 M HBr has also been investigated.

From concentrated (2 M) solutions of zinc bromide (Table VII)

Table VII. Extraction of indium tribromide in the presence of concentrated solutions of zinc bromide (2 M).

$InBr_3$ Mol/L	HBr Mol/L $+ZnBr_2$ Mol/L	c/sec aq. ph.	c/sec org. ph.	vol. aq. ph.	vol. org. ph.	K	% In org. ph.
$1.4 \cdot 10^{-4}$	2 + 2	88	48	9.8	9.9	0.54	35.3
$1.4 \cdot 10^{-4}$	4 + 2	5.8	109	10.05	9.3	20.4	95.4
$1.4 \cdot 10^{-4}$	6 + 2	113	3.0	15.4	3.7	0.11	9.9

isopropylether extracts indium to a much smaller extent (at HBr 6 M). Such a concentration of zinc is usually not encountered in practice as it corresponds to an almost saturated solution. Nevertheless it is still

possible to extract over 95% of indium from such a solution at the total bromide ion concentration of 8 M (4 M HBr + 2 M $ZnBr_2$).

The high extractability of indium bromide into isopropylether on the one hand and the negligible one of zinc bromide on the other suggest the application of this solvent for the separation of zinc and indium in the analysis of zinc blendes and metallic zinc, which usually contains indium as a trace element. Thus a rapid and clean cut separation could eventually be achieved.

Summary

The study of a method for the determination of indium in zinc by radioactivation created the necessity for the isolation of indium after irradiation. The separation procedure based on the extractability of $InBr_3$ into diethylether is not achievable in the presence of zinc. The distribution coefficients as determined by the use of radioactive ^{65}Zn for awide range of hydrobromic acid concentrations and metal ion concentrations are relatively high, corresponding to a 9% extraction.

Further experiments showed the possibility of such a separation when ethylether was replaced by isopropylether. The extractability of $ZnBr_2$ in this solvent is negligible in the acidity range 0.5 to 6 M HBr.

The results of the distribution of indium tribromide obtained from the activity measurements when radioactive ^{114}In has been used as tracer, have demonstrated quantitative recovery of indium in a single extraction from 6 M HBr.

The volume changes of the two phases are very small in comparison to those arising when diethylether is used as solvent.

Because of its simplicity and efficiency, this separation method could prove very convenient in the analysis of metallic zinc and zinc concentrates in which indium is to be determined.

Zusammenfassung

Die Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung von Indium in Zink auf radioaktivem Wege ergab die Notwendigkeit, das Indium nach der Bestrahlung zu isolieren. Die Trennung durch Extraktion des $InBr_3$ mit Diäthyläther ist bei Gegenwart von Zink nicht durchführbar. Die unter Verwendung von radioaktivem ^{65}Zn innerhalb weiter Konzentrationsbereiche an Bromwasserstoffsäure und Metallion bestimmten Verteilungskoeffizienten sind relativ groß und entsprechen einer 9%igen Extraktion. Weitere Versuche ergaben die Möglichkeit einer Trennung bei Verwendung von Isopropyläther an Stelle von Diäthyläther. Aus 0,5- bis 6-m Bromwasserstoffsäure ist $ZnBr_2$ durch Isopropyläther kaum zu extrahieren. Die bei Verwendung von radioaktivem ^{114}In als Indikator durchgeführten Untersuchungen der Verteilung von Indiumtribromid durch Aktivitätsmessung ergaben, daß Indium bei einer einzigen Extraktion aus 6-m HBr quantitativ wiedergefunden wird. Die Volumveränderungen der beiden Phasen sind sehr klein gegen die bei Verwendung von Äthyläther.

Wegen seiner Einfachheit und großen Wirksamkeit könnte sich dieses Trennungsverfahren gut für die Bestimmung von Indium in metallischem Zink oder Zinkkonzentraten bewähren.

Résumé

L'étude d'une méthode de dosage de l'indium dans le zinc par radioactivation a nécessité son isolement après irradiation. La technique de séparation qui est basée sur la possibilité d'extraire $InBr_3$ dans l'éther diéthylique n'est pas applicable en présence du zinc. L'emploi de zinc radioactif ^{65}Zn dans un vaste domaine de concentrations de l'acide bromhydrique et de l'ion métallique permet de déterminer les coefficients de distribution; ils sont relativement élevés et correspondent à une extraction de 9%. De nouvelles expériences ont montré la possibilité d'effectuer la séparation lorsqu'on remplace l'éther éthylique par l'éther isopropylique. Le pouvoir d'extraction de ce solvant pour $ZnBr_2$ est négligeable lorsque la concentration en acide bromhydrique est comprise entre 0,5 et 6 M. Lorsqu'on emploie ^{114}In comme traceur, les mesures d'activité ont montré, par étude de la distribution du tribromure d'indium que la récupération de l'indium était quantitative après une seule extraction dans l'acide bromhydrique 6 M. Les variations de volumes des deux phases sont très faibles comparativement à celles qui se produisaient avec l'éther diéthylique comme solvant. Cette méthode de séparation simple et efficace aurait un emploi des plus appropriés pour l'analyse du zinc métallique ou des solutions concentrées de zinc dans lesquelles on doit doser l'indium.

Diskussion

H. *Th. Schönfeld* (Wien): Sie haben eine Kurve gezeigt, die den Verteilungskoeffizienten des Indiums in Abhängigkeit von der Indiumkonzentration wiedergibt. Diese Kurve zeigt schon bei sehr kleinen Konzentrationen, schon im Bereiche von 10^{-1} und 10^{-2} keinen horizontalen Verlauf. Ich wollte fragen, ob Sie dafür eine Erklärung geben können.

H. *L. Kosta:* Nein. Wir haben uns selbst gewundert; denn man könnte erwarten, daß bei höheren Indium-Konzentrationen eine Sättigung der organischen Phase eintritt. Aber im Gegenteil: wir haben für höhere Konzentrationen größere Werte bekommen.

Literature

[1] *Fresenius* and *Jander*, Handbuch der Analytischen Chemie, vol. III. Berlin: Springer-Verlag, 1942, p. 596.

[2] *I. Wada* and *R. Ishii*, Scient. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. (Tokyo) **24**, 135 (1934).

[3] *I. Wada* and *R. Ishii*, Scient. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. (Tokyo) **34**, 787 (1938).

[4] *R. Vanossi*, Anales assoc. quim. Argentina **38**, 363 (1950).

[5] *R. Bock, H. Kusche* and *E. Bock*, Z. analyt. Chem. **138**, 167 (1953).

[6] *J. E. Hydgens* and *L. C. Nelson*, Analyt. Chemistry **24**, 1472 (1952).

[7] *M. A. Mahlman, G. W. Leddicotte* and *F. L. Moore*, Analyt. Chemistry **26**, 1939 (1954).

Laboratory for Analytical Chemistry, University of Ghent, Belgium

Determination of Micro-Amounts of Indium in Zinc and in Gallium by Radioactivation

By

J. Hoste and **H. van den Berghe**

(Received April 28, 1955)

I. Introduction

The high cross-section of indium for thermal neutrons suggests that radioactivation analysis of this element will be efficient, even with a source having a relatively small neutron flux. The determination of small amounts of indium in zinc seemed especially interesting, as zinc ores are practically the most important source of indium.

Using a 1-g Ra-Be source with a thermal neutron flux of about 10^5 neutron/cm^2/sec, a procedure was developed for the determination of indium concentrations down to 0.004%. Using liquid-liquid extraction and a higher neutron flux, much lower concentrations can eventually be determinated.

II. Activation Products by (n, γ)Reaction on Zn and In

The only isotope of interest in our case is the ^{116}In, half-life 54 m, a β-γ-emitter, formed from ^{115}In. The other indium isotope, ^{113}In, present only for 4.2% in natural indium, gives rise to two species: ^{114}In, half-life 50 d., and ^{114}In, half-life 72 s., both isotopes being either too long or short lived to be of practical interest for our purpose.

From natural zinc, four different species are formed, namely ^{65}Zn, $\tau = 250$ d., $\sigma = 0.51$; ^{69}Zn, $\tau = 13.8$ h., $\sigma = 0.085$; ^{69}Zn, $\tau = 52$ mn, $\sigma = 0.89$ and ^{71}Zn, $\tau = 2.2$ mn, $\sigma = 0.085$ from ^{64}Zn (48.87%), ^{68}Zn (18.71%) and ^{70}Zn (0.69%).

One can consequently expect that, when an activation time of 5 h. is involved, practically leading to the saturation of indium, the activities of ^{65}Zn and ^{71}Zn will be negligeable, owing to their long half-life and small cross-section plus low percentage respectively. The most serious

interference will be caused by the ^{69}Zn 52 mn isotope, which is a pure β-emitter. Using a well-type NaI-crystal, this interference was avoided and only the activity due to the 13.8 h. isotope is measured.

One can calculate that if the detection efficienties of ^{116}In and ^{69}Zn are approximately the same, the relative amount In giving the same activity as Zn after an activation period of 5 h. will be:

$$\frac{g_{In}}{g_{Zn}} = \frac{M_{In}}{M_{Zn}} \cdot \frac{\sigma_{Zn}}{\sigma_{In}} \cdot \frac{S_{Zn}}{S_{In}} \cdot \frac{\Theta_{Zn}}{\Theta_{In}} = \frac{115}{68} \cdot \frac{0.085}{145} \cdot \frac{0.22}{0.98} \cdot \frac{18.7}{95.8} = 4.5 \cdot 10^{-5}$$

This result is in good agreement with the experimental value $6 \cdot 10^{-5}$.

III. Interfering Elements

The major interference in the determination of In in Zn is due to silver, as this element is normally present in zinc in trace concentrations and has a quite high cross-section for thermal neutrons.

Two isotopes are formed:

^{107}Ag (n, γ)	^{108}Ag
(51.4 %) $\sigma = 30$	$\tau = 2.3$ mn
^{109}Ag (n, γ)	^{110}Ag
(48.6 %) $\sigma = 82$	$\tau = 24$ sec

It is obvious that the interference due to these isotopes can easely be avoided by counting after complete decay.

IV. Callibration Curve

A callibration curve was established by activating 10 g silver- and indium-free granular (30 mesh) zinc samples in lucite tubes (⌀ 11 mm) fitting the parafine bloc at about 5 cm distance from the 1-g Ra-Be source.

The In-Zn standards were prepared by adding a definite amount of $InCl_3$ to a slightly acid (HCl) aqueous suspension of the zinc and occasional shaking.

After staying overnight, the aqueous layer was decanted, washed with distilled water, alcohol and ether. In these conditions the indium is quantitatively deposited on the zinc, as was demonstrated in a separate experiment using ^{114}In as tracer isotope.

Procedure:

10 g dry granular Zn (30 mesh) are introduced in a lucite test tube. This tube is placed in a hole of the paraffine block and activated during 5 h. The sample is transferred into a standard vial fitting the well-type scintillation counter.

Under these experimental conditions the activity due to the zinc is 1.74 c/s per 1 g. As measurements were made within 10 minutes correction for decay of the zinc is negligeable.

The activity of the indium, after correcting for decay, is $2.88 \cdot 10^4$ c/s/g.

As equal activities due to indium and to zinc can be measured with reasonable accuracy, one can conclude that indium can be determined in zinc at a concentration as low as 0.004%, without previous separation.

Table I summarizes the results.

Table I

Sample weight in g	Indium weight in mg	In act. net in c/s	Act. c/s/10 mg In	Deviation
9.6	16.0	442	276	12
9.8	11.2	318	284	4
9.7	8.0	232	290	2
9.6	6.4	178	278	10
9.6	4.81	136	283	5
9.8	3.20	94.4	295	7
9.7	1.60	46.4	280	8
8.9	0.80	24.2	303	15
9.7	0.40	12.0	300	12

Mean activity in c/s/10 mg In: 288 c/s.
Mean error: 2.3%.

If smaller indium contents have to be determined, a quantitative separation from zinc is necessary. This can be carried out by liquid-liquid extraction from 6 M HBr by di-isopropylether, as will be reported elsewhere[1]. The sensitivity of the method is then limited by the neutron flux. If one assumes that a sufficient accuracy of the measurement is obtained by an activity amounting to twice the background, which was 3.5 c/s with our counter, the sensitivity of the method only increases twice in the case of 1 g Ra-Be source.

V. Gallium Activation Products

By activation of natural gallium two radio-active species are formed:

1. ^{69}Ga (60.2%) having a cross-section of 1.4 barn, gives rise to ^{70}Ga, half life 20 mn, which is a β-emitter and does not interfere by scintillation counting.

2. ^{71}Ga (39.8%), having a cross-section of 3.4, gives rise to ^{72}Ga, half live 14.1 h. which is a β-γ-emitter.

Due to the relatively high cross section of the ^{70}Ga, the activity of the Ga sample in the experimental conditions described is too high (90 c/s/g)

to allow the direct determination of traces indium without previous separation.

VI. Separation of Gallium/Indium by Liquid-Liquid Extraction

A separation of indium from gallium has been proposed by *Irving* and *Rossoti*[1] by ether extraction form 2 M HI.

The distribution constants of gallium and indium iodide were verified as a function of the hydroiodic acid concentration (prepared from mixtures of potassium iodide plus sulfuric acid), of the metal ion concentration and of an excess of sulfuric acid.

^{114}In (50 d.) and ^{67}Ga (78 h.) were used as tracers.

Procedure:

10 ml of the aqueous solution, equinormal with respect to KI and H_2SO_4 and containing indium or gallium tracers and carrier are agitated during 3′ with 10 ml freshly distilled diethylether. The phases are left to separate and the volume of each phase is mesured. A 4-ml sample

Table II.

Distribution coefficient of Indium iodide as a function of HI concentration

N H_2SO_4	N KI	Act. c/s/ml H_2O	Act. c/s/ml Ether	Vol. H_2O	Vol. Ether	d	% extracted
1	1	0.053	100.46	4.10	16.3	217.9	99.54
1.5	1.5	0.052	102.42	4.40	16.3	226.3	99.56
		0.063	99.40	4.30	16.4	183.5	99.46
2	2	0.064	101.22	4.60	16.2	179.7	99.44
		0.051	101.54	4.20	16.2	226.0	99.56
2.2	2.2	0.051	99.92	4.40	14.1	220.2	99.54
		0.075	100.89	4.20	16.1	151.1	99.34
2.4	2.4	0.055	160.44	3.30	16.2	310.7	99.68

Table III.

Influence of Indium concentration on the distribution coefficient of Indium in 2 N HI

In concentration in mg/10 ml	d	% extracted
1	276.25	99.63
5	336.06	99.70
10	266.4	99.62
20	311.4	99.68
50	293	99.66

Table IV.

Influence of an excess H_2SO_4 on the distribution coefficient of Indium in 2 N HI

N H_2SO_4	d	% extracted
2	4704	99.97
2.2	—	100
2.4	204	99.52
2.8	481.2	99.79
3.2	465.8	99.79

is pipetted from each phase and introduced into a vial fitting a well-type NaI crystal and the activity measured. The influence of acid concentration was carried out with carrier free ^{67}Ga and an In concentration of about 10^{-6} M.

The results are summarized in Table II, III, IV, V and VI.

Table V.
Distribution coefficient of Gallium iodide as a function of HI concentration

N H_2SO_4	N KI	Act. c/s/ml H_2O	Act. c/s/ml Ether	Vol. H_2O ml	Vol. Ether ml	d	% extracted
1	1	4.52	0.078	20.3	8.3	0.017	1.7
1.5	1.5	4.53	0.06	20.9	8.4	0.013	1.28
		4.49	0.12	20.8	8.4	0.026	2.6
2	2	4.29	0.09	20.6	8.5	0.020	2
		4.49	0.06	20.75	8.7	0.013	1.28
2.2	2.2	4.34	0.047	20.9	8.5	0.010	1
		4.55	0.04	20.6	8.6	0.009	0.9
2.4	2.4	4.55	0.025	20.7	8.6	0.006	0.6

As was already stated by *Irving* and *Rossoti*[2], 2 M HI provides an excellent medium for the separation of indium from gallium by ether extraction. The distribution constant is independant in a wide range from the indium and gallium concentrations and independant from an excess sulfuric acid eventually present.

Table VI.
Influence of Gallium concentration on the distribution coefficient of Gallium in 2 N HI

Ga concentration %	d	% extracted
0.2	0.0054	0.53
	0.0077	0.77
1	0.0094	0.99
	0.0063	0.63
2	0.021	2
	0.087	0.87
3	0.107	1.07

VII. Calibration Curve for the Determination of In in Ga

Procedure:

0.5 g Ga was dissolved in 10 ml 4 N H_2SO_4, transferred into a lucite tube and placed in a hole of the paraffine.

After activation during 5 hours, 10 ml 4 N KI are added and the In extracted with 5 ml ether. The ether is collected in a standard vial fitting the well-type crystal and the activity of the In measured. Under these experimental conditions the ether phase has an activity of 0.4 c/s due to the extraction of the gallium and has to be substracted from the activity measured. Table VII summarizes the results for In contents from 4% down to 0.04%.

Table VII

% In	In Act. c/s net	Act. c/s/20 mg In	Error
4.0	495	495	3
2.0	253	506	8
1.0	121	484	14
0.2	25.1	504	6
0.1	12.1	484	14
0.04	5.14	514	16

Average: 498.
Mean error: 2%.

Aknowledgements are due to Prof. de *Hemptinne* for the preparation of ^{67}Ga in the Louvain cyclotron and to Prof. *Z. Eeckhout* for valuable suggestions.

Summary

A method was developed to determine micro-amounts of indium in zinc and in gallium by radioactivation analysis, using 1 g Ra-Be as thermal-neutron source. By activation of an amount of 10 g metallic zinc during 5 hours and counting the activity in a well-type NaI-scintillation counter, 17.4 counts per sec. per 10 g Zn were obtained. This activity is practically entirely due to the 13.8 h.^{69}Zn, the 52-mn isotope being a pure β-emitter.

By activation of indium in the same conditions the ^{116}In, 54-mn isotope, gives a counting rate of 28.9 counts per second per 10 mg metal, so that it was possible to determine amounts of indium in zinc, using 10 g samples varying from 0.004% to 0.16% with a mean error of 2.3%, without chemical separation. To determine trace amounts of Indium in Gallium by activation at the same conditions as described above, it was necessary to carry out a chemical separation. 1 g metallic Ga gave indeed rise to an activity of 115 counts per second, mainly due to the 14.1-h.^{72}Ga. The activation of the Ga-In samples was therefore carried out in an aqueous solution of their sulfates. After activation, potassium iodide and sulfuric acid were added as to obtain a 2 M solution of HI. The indium iodide was then extracted with diethyl ether and the ethereal solution introduced in a vial fitting the well-type crystal. Using 0.5-g Ga samples it was possible to determine indium amounts down to 0.2 mg, with a mean error of about 5%.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Indium in Zink und in Gallium durch Aktivierungsanalyse wurde unter Verbindung von 1 g Ra-Be als thermische Neutronenquelle entwickelt. Nach Aktivierung von 10 g metallischem Zink durch 5 Stunden und Bestimmung der Aktivität in einem becherförmigen NaJ-Szintillationszähler wurden 17,4 Stöße pro Sekunde pro

10 g Zn beobachtet. Diese Aktivität kommt praktisch völlig dem ^{69}Zn von der Halbwertszeit 13,8 Stunden zu, da das Isotop mit der Halbwertszeit 52 Minuten ein reiner β-Strahler ist.

Durch Aktivierung von Indium unter den gleichen Bedingungen gibt ^{116}In mit der Halbwertszeit 54 Minuten 28,9 Stöße pro Sekunde für 10 mg Metall, so daß es möglich war, unter Verwendung von 10 g Zink Indiummengen zwischen 0,004% und 0,16% mit einem mittleren Fehler von 2,3% ohne vorhergehende chemische Trennung darin zu bestimmen. Zur Bestimmung von Indiumspuren in Gallium durch Aktivierung unter den gleichen Bedingungen war es notwendig, eine chemische Trennungsmethode auszuarbeiten. 1 g metallisches Gallium zeigte tatsächlich einen Anstieg der Aktivität auf 115 Stöße pro Sekunde pro 1 g, die vor allem dem ^{72}Ga der Halbwertszeit 14,1 Stunden zukommt. Die Aktivierung der Ga-In-Proben wurde daher in einer wäßrigen Lösung ihrer Sulfate durchgeführt. Nach der Aktivierung wurde Kaliumjodid und Schwefelsäure bis zu 2-m Konzentration an Jodwasserstoff zugesetzt. Das Indiumjodid wurde dann mit Diäthyläther extrahiert und die ätherische Lösung in eine dem becherförmigen Kristall angepaßte Schale gebracht. Unter Verwendung von 0,5 g Gallium war es möglich, Indiummengen bis herab zu 0,2 mg mit einem mittleren Fehler von etwa 5% zu bestimmen.

Résumé

On a mis au point une méthode de microdosage de l'indium dans le zinc et le gallium par radioactivation à l'aide d'une source de neutrons thermiques de 1 g de Ra-Be. Après irradiation de 10 g de zinc métallique pendant 5 heures, on a compté 17.4 coups par seconde lors de la mesure de l'activité dans un compteur à scintillations à cristal creux d'iodure de sodium. Pratiquement, cette activité est entièrement due au ^{69}Zn de période 13,8 h, son isotope de période 52 mn étant un émetteur β-pur.

Lorsqu'on active l'indium dans les mêmes conditions, l'isotope ^{116}In de période 54 mn donne au compteur 28.9 coups par seconde pour 10 mg de métal de sorte qu'il est possible de déterminer la teneur en indium du zinc sur des échantillons de 10 g pour des valeurs variant de 0,004% à 0 16%, avec une erreur moyenne de 2,3% et sans séparation chimique. Pour effectuer le dosage de traces d'indium dans le gallium par application de la même méthode d'activation, il est nécessaire d'effectuer une séparation chimique. 1 g de gallium métallique donne en effet naissance à une activité de 115 coups par seconde qui sont principalement dûs à l'isotope ^{72}Ga de période 14,1 h. En conséquence, l'activation des échantillons de Ga-In a été effectuée dans une solution aqueuse des sulfates de ces métaux. Après activation, on ajoute de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique de façon à obtenir une solution 2 M d'acide iodhydrique. L'iodure d'indium est alors extrait dans l'éther diéthylique et la solution éthérée est introduite dans une fiole s'ajustant dans le cristal creux. En employant des échantillons de gallium de 0,5 g, il a été possible de déterminer des quantités d'indium de 0,2 mg avec une erreur moyenne d'environ 5%.

References

[1] *L. Kosta* and *I. Hoste*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 790.

[2] *H. M. Irving* and *F. Jc. Rossoti*, Analyst **77**, 801 (1952).

Instituto de la Grasa y sus derivados, Sevilla

Elementos trazas en grasas comestibles. II*

Determinación colorimétrica de hierro y cobre en aceites de olivas

Por

A. Vioque y Mª del Pilar Villagrán

(Recibido Mayo 17, 1955)

La presencia de metales pesados, al estado de trazas, en grasas comestibles tiene una gran importancia por la influencia que aquellos pueden tener sobre ciertas cualidades de las mismas, tales como estabilidad frente al enranciamiento, sabor y color, así como por el papel fisiológico que algunos de dichos metales (Fe, Cu, Zn, Mn, Co) desempeñan en el metabolismo humano.

En una comunicación anterior[1], y al ocuparnos de los elementos trazas en relación con el enranciamiento, deciamos cómo el contenido en metales pesados de un aceite vegetal comestible puede considerarse constituido por una fracción natural y una fracción de contaminación cuyos comportamientos en los procesos de enranciamiento pueden ser altamente diferentes. Actualmente, y concretamente en nuestro país por lo que al aceite de oliva se refiere, esta segunda fracción de contaminación reclama una gran atención, al ir sustituyendo las máquinas de funcionamiento continuo al procedimiento clásico de prensa y capachos. En estas máquinas la pasta y el aceite llegan a estar en un más íntimo contacto con los materiales metálicos de que estan construidas, siendo, hoy por hoy, una incógnita como repercute ello sobre el contenido en trazas del aceite y las cualidades del mismo.

Salta a la vista, por consiguiente, el interés de poder disponer de una técnica, que permita, con los medios a nuestra disposición, la identificación y determinación de los metales pesados presentes en el aceite.

---

* Consideramos como primera publicación de esta serie la aparecida con el titulo "Elementos trazas y enranciamiento de aceites vegetales comestibles" en la revista "Grasas y Aceites" **5**, 62 (1954).

Aunque consideramos más ventajosa, en el caso que nos ocupa, la Espectroscopia de emisión, nos hemos vistos obligados a utilizar la Espectrofotometría, disponiendo para nuestro trabajo de un espectrofotómetro Unicam.

La presente comunicación recoge la determinación de hierro y cobre, los metales más frecuentemente presentes y precisamente de los más activos cataliticamente en los procesos conducentes al enranciamiento.

Conocidas son las dificultades que encierra la mineralización de una muestra de grasa. Independientemente de los cuidados necesarios, en todo análisis de trazas, para evitar una contaminación o pérdida de los metales a determinar, se presenta en el caso de las grasas la dificultad con que marcha todo proceso de mineralización, tanto por vía seca como por húmeda. En una publicación anterior[2] informamos detenidamente sobre este tema, proponiendo dos técnicas de mineralización. Actualmente hemos seguido haciendo uso de una de ellas, consistente en una carbonización lenta de la muestra de aceite en recipiente de cuarzo, en presencia de nitrato de magnesio y hasta unos 350° C, seguida de incineración en horno a 450° C. El nitrato de magnesio desempeña el doble papel de facilitar la combustión y ser portador de las pequeñas cenizas, evitando posibles pérdidas por adsorción de las paredes del recipiente[3].

La identificación del Fe y Cu se lleva a cabo en la disolución de las cenizas, procedentes de 50 g de aceite. Se aislan ambos metales mediante extracción a pH = 2,5 con ditizona y oxina, respectivamente, como se describe en la parte experimental para la determinación cuantitativa y realizan dos ensayos cualitativos, siguiendo las recomendaciones de la Comisión International para Nuevos Reactivos y Reacciones Analíticos de la Unión Internacional de Química[4]. El Cu se reconoce mediante la reacción de los iones Cu^{++} con el mercurisulfocianuro amónico y el sulfato de cinc y la reacción de aceleración catalítica por los iones Cu^{++} de la reducción de los iones Fe^{+++} por el ión tiosulfato. El Fe se reconoce por la reacción de los iones Fe^{++} con el $\alpha \cdot \alpha'$-dipiridilo y la reacción de los iones Fe^{+++} con el ácido 2-hidroxí-5-sulfobenzoico.

Sobre la determinación colorimétrica de trazas de metales pesados en grasas comestibles se han ocupado algunos autores [5], [6], [7].

Nosotros determinamos el Cu previa separación del mismo mediante extracción a pH = 2,5 con ditizona, disuelta en cloroformo. Como reacción colorimétrica se utiliza la formación del ditimato* de cobre a pH = = 9 - 9,2, midiendo la extinción de su disolución en tetracloruro de carbono a 440 mμ[8].

El Fe se determina tras su separación de la disolución exenta ya de Cu, por extracción a pH = 2,5 con oxina disuelta en cloroformo. Se utiliza la

* Sobre esta denominación vease A. *Vioque* y *F. A. Pohl*, "Grasas y Aceites" **5**, 111 (1954).

reacción de los iones Fe^{++} con la o-fenantrolina a pH = 3,5, en presencia de citrato sódico[8] y como medio reductor sirve una disolución de hidroquinona al 2%, en disolución al 0,1% de ácido ascórbico[9], midiendose la extinción a 508 mμ.

El contenido del aceite de oliva en hierro, expresado en partes por millón (p. p. m.), llega a ser de algunas unidades, mientras el cobre solo alcanza algunas centésimas de p. p. m. Bajo las condiciones descritas a continuación, las desviaciones encontradas en las determinaciones son inferiores a un 10% para el hierro y a un 20% para el cobre, satisfactorias en un análisis de trazas.

Mineralización del aceite

Reactivos:

Nitrato magnésico: Disolución de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck p. a.) al 25% en alcohol de 96%.

Acido clorhídrico 6N.

Técnica:

En una cápsula de cuarzo transparente de fondo redondo, de 250 ml de capacidad, se colocan 200 μl de la disolución de nitrato de magnesio (50 mg) y pesan aprox. 50 g de aceite. Se coloca la cápsula sobre un bloque de calefacción eléctrico, elevando la temperatura gradualmente (50° C/h. aprox.) mediante una resistencia eléctrica intercalada en serie, hasta alcanzar 350° C. Se mantiene el aceite a esta temperatura hasta no desprendimiento de gases. Al final de esta operación, que suele durar unas 24 horas, el aceite se ha carbonizado en gran parte.

Se lleva la cápsula a un horno de mufla e incinera a 450° C. La temperatura se lleva a 250° C rapidamente y a partir de aquí se va elevando lentamente, con precaución, para evitar el desarrollo de humos muy abundantes, que llegan a inflamarse si la corriente de aire es lo suficiente intensa. Una vez alcanzados los 450° C (3 a 4 h.) la incineración total se consigue en unas 8 a 10 horas. Se obtienen unas cenizas totalmente blancas.

Las cenizas se disuelven en 5 ml de HCl 6N. Para ello, se adicionan 2 ml del ácido, medidos en una pipeta de soplado y enrase automático, en la cápsula que contiene las cenizas. Se calienta la cápsula, sobre el bloque de calefacción según *Gorbach*[10] mantenido de 80 a 100° C, durante unos minutos (2 ó 3). La disolución de las cenizas toma, desde un principio, coloración amarilla. Estos 2 ml se filtran mediante campana de succión[10], provista de varillas de cuarzo, recogiendose el filtrado en un vasito cónico según *Gorbach*[10] de cuarzo. Se repite esta operación con otros 2 ml de ácido y de nuevo con 1 ml. Se obtiene así una disolución clorhidrica, que contiene los metales del aceite y el magnesio adicionado.

La operación de mineralización descrita, asi como las demas que siguen, se realiza simultaneamente con dos muestras del aceite y un blanco, consistente este último en 200 μl de la disolución de nitrato de magnesio.

Separación del cobre con ditizona

Reactivos:

Acido nítrico conc. Merck p. a.
„ sulfúrico conc. Merck p. a.
„ perclórico del 70% Merck p. a.
„ clorhídrico 6N

Hidróxido amónico 6N

Difeniltiocarbazona: Disolución al 0,01% en cloroformo

Azul de timol: Disolver 100 mg de timolsulfoftaleina en 20 ml de alcohol caliente y diluir a 100 ml con agua bidestilada.

Cloroformo purificado

Papel indicador universal Lyphan (pH = 1,0 bis 2,8) con saltos de 0,3 unidades de pH.

Técnica:

Los 5 ml de disolución clorhídrica 6N de las cenizas se diluyen a 25 ml en un embudo de extracción Pyrex de 50 ml de capacidad. Para ello, se adicionan primeramente 10 ml de agua bidestilada en el embudo de extracción, despues se trasvasan los 5 ml de disolución y lava el vasito cónico, que los contenia, con otros 10 ml de agua bidestilada, divididos en porciones.

Llevar la disolución a pH = 2,5, en presencia de azul de timol (coloración amarillo-naranja) adicionando para ello, y de una vez, 2 ml de amoniaco conc. y despues gota a gota hidróxido amónico 6N. Comprobar el pH con papel indicador Lyphan. Se extrae con porciones de 5 ml de ditizona, hasta que la fase clorofórmica quede con el color primitivo. Agitar la fase acuosa con dos porciones de cloroformo, de 1 ml cada una, y reunirlas con los extractos anteriores en un matraz esmerilado, adaptable a un aparato de destilación. Destilar el cloroformo hasta un volumen residual de 3 a 4 ml. Este concentrado clorofórmico se pasa a un crisol de cuarzo transparente de 30 ml, forma alta, y evapora a sequedad, lentamente, bajo lámpara infrarroja. Se adicionan 0,5 ml de ácido sulfúrico conc., 0,1 ml de ac. nítrico conc. y 0,2 ml de ac. perclórico del 70% y calienta sobre baño de arena de 200 a 210° C, hasta que la disolución llega a ser incolora y se desprenden humos blancos densos de SO_3. Se deja enfriar, diluye con 5 ml de agua bidestilada y pasa a un matraz aforado de 25 ml, auxiliandose con un embudo. Se lavan el crisol y el embudo, varias veces, con agua y enrasa el matraz finalmente.

Determinación del cobre

Reactivos:

Hidróxido amónico conc. Merck p. a.

,, ,, 6N

Citrato amónico al 20%: Disolver 15,8 g de ácido cítrico anhidro p. a. en 80 ml de agua bidestilada, adicionar lentamente 19,3 ml de hidróxido amónico de p. e. = 0,910 y diluir a 100 ml.

Dietilditiocarbamato sódico: Disolución al 0,1% en agua bidestilada. Se prepara fresca cada semana.

Azul de timol al 0,1%: Vease en Separación del cobre.

Tetracloruro de carbono purificado.

Papel indicador universal Lyphan con saltos de 0,3 unidades de pH.

Técnica:

Se toman 10 ml de la disolución contenida en el matraz aforado de 25 ml y llevan a un embudo de extracción de 50 ml. Se adicionan 3 gotas de azul de timol y entonces hidróxido amónico conc. hasta viraje del rosa al amarillo. Agregar 1 ml de citrato sódico y seguidamente hidróxido amónico 6N, gota a gota, hasta viraje del indicador del amarillo al azul (pH = 9 a 9,2). Puede comprobarse el pH con papel indicador Lyphan. Se adicionan 10 ml de agua bidestilada, 1 ml de ditimato y 5 ml de tetracloruro de carbono y agita vigorosamente durante 2 min., operando con luz artificial o luz difusa debil del dia. Dejar separar las capas y, una vez secado el vastago del embudo interiormente con un papel de filtro circular Schleicher & Schüll, enrollado en una varilla maciza de vidrio, recoger la de tetracloruro de carbono en un vasito cónico de cuarzo según *Gorbach*. Se conserva en la oscuridad hasta el momento de hacer la lectura colorimétrica. Se utiliza el espectrofotómetro Unicam, leyendo a 440 mμ, en cubeta de 1 cm.

El volumen de disolución tomado (10 ml) puede ser mayor o menor, según la concentración de cobre presente, pero no debe olvidarse que los volumenes de la fase acuosa y de la fase de tetracloruro de carbono deben ser los mismos que se hayan manejado en la construcción de la curva de calibrado.

Curva de calibrado: Se toman 10 ml de disoluciones que contienen 0,02 — 0,04 — 0,08 y 0,10 μg de cobre por mililitro, a que corresponden 0,04 — 0,08 — 0,16 y 0,20 p. p. m. de Cu en la fase de tetracloruro de carbono, operando según la técnica descrita. Las concentrationes de cobre en los aceites hasta ahora estudiados, caen dentro de este margen de concentrationes.

Separación del hierro con oxina

Reactivos:

Acido sulfúrico conc. Merck p. a.

Acido nítrico conc. Merck p. a.
„ perclórico del 70% Merck p. a.

Agua oxigenada del 30%
o-Oxiquinolina: Disolución al 0,1% en cloroformo.

Técnica:

A la disolución de las cenizas, contenida en el embudo de extracción, a pH — 2,5, despues de haber extraido el cobre con ditizona, se adicionan unas gotas de agua oxigenada, para pasar todo el Fe al estado Fe^{+++}. Se extrae con porciones de 5 ml de disolución de oxina, hasta que la capa clorofórmica quede incolora. Los extractos clorofórmicos se someten a los mismos procesos: destilación, evaporación a sequedad, digestión sulfonitroperclórica y dilución, a que se sometieron los extractos de ditizonato de cobre. La unica diferencia es que el concentrado ácido se diluye, en este caso, a 50 ml.

Determinación del hierro

Reactivos:

Hidroquinona: Disolución al 2% en disolución al 0,1% de ácido ascórbico en agua bidestilada.
o-Fenantrolina: Disolución al 0,5% de su monohidrato en agua bidestilada.
Citrato sódico: Disolución al 25% en agua bidestilada.
Azul de bromofenol: Disolución al 0,1% en alcohol del 20%.

Técnica:

Se toman 5 ml (o 10 ml, si la concentración de hierro es pequeña) de la disolución del hierro y llevan a un matraz aforado de 25 ml. Se adicionan: 1 ml de hidroquinona, 1 ml de o-fenantrolina y el volumen necesario de disolución de citrato sódico para llevar la disolución a pH = 3,5. Este volumen se determina tomando una parte alicuota de la disolución (por ej. 2 ml), adicionando 1 gota de azul de bromofenol y entonces disolución de citrato hasta viraje del amarillo al azul. Los 5 ml tomados para la determinación del Fe requieren aprox. 1 ml de disolución de citrato sódico.

Se homogeneiza la disolución y deja estar durante 1 h. para desarrollar el color. Entonces se enrasa el matraz de 25 ml con agua bidestilada y hace la lectura a 508 mμ, en cubeta de 1 cm.

Curva de calibrado: Se toman 5 ml de disoluciones que contienen 0.4, 0,8, 1,6 y 2,0 μg/ml de Fe y realiza la reacción con o-fenantrolina como acaba de describirse.

Para comprobar la precisión y exactitud de las técnicas aquí propuestas se realizaron los siguientes ensayos:

1°. Se preparan disoluciones, que contienen cantidades de Fe y Cu analogas

a las que contienen disoluciones de cenizas procedentes de 50 g de aceite y determinan ambos metales.

Tabla 1. 5 ml de una disolución que contienen 82,5 μg de Fe y 1 μg de Cu.
(Estas cantidades corresponderian a 50 g de un aceite con 1,65 p. p. m. de Fe y 0,02 p. p. m. de Cu.)

Fe			Cu		
μg encontradas	Δ μg	% error	μg encontradas	Δ μg	% error
80,0	−2,5	−3,0	0,78	−0,22	−22,0
77,0	−5,5	−6,7	1,00	0,00	0,0
78,5	−4,0	−4,8	1,00	0,00	0,0
75,0	−7,5	−9,0	0,95	−0,05	− 5,0

error medio = −5,9% error medio = −6,8%
desviación media sobre la desviacion media = ± 8,4% sobre lamedia = ± 2,1%

2°. A un aceite, cuyo contenido en Fe y Cu se conoce, se adicionan cantidades conocidas de ambos metales y determinan sus contenidos totales.

Tabla 2. Determinaciones de Fe y Cu en 50 g de un aceite, que contienen 83,5 μg de Fe y 0,30 μg de Cu (1,67 p. p. m. y 0,006 p. p. m., respectivamente), adicionado de diversas cantitades de estos metales.

metal	gammas			p.p.m.			% error
	existentes	encontradas	Δ μg	existentes	encontradas	Δ p.p.m.	
Fe	183,5	174,0	− 9,5	3,67	3,48	−0,19	− 5,2
	208,5	209,0	+ 0,5	4,17	4,18	+0,01	+ 0,2
	233,5	220,0	−13,5	4,67	4,40	−0,27	− 5,8
Cu	2,30	2,72	+ 0,42	0,046	0,054	+0,008	+17,4
	3,30	3,92	+ 0,62	0,066	0,078	+0,012	+18,2
	4,30	4,38	+ 0,08	0,086	0,088	+0,002	+ 2,3

(Cada número consignado es la media de dos determinaciones)

Resumen

Se describe una técnica de trabajo, que permite la determinación de trazas de hierro y cobre en aceites de olivas. El aceite (50 g) se mineraliza por via seca en presencia de nitrato de magnesio. Cobre y hierro se separan, por extracción con cloroformo, como complejos de ditizona y oxina y determinan colorimetricamente con dietilditiocarbamato sódico y o-fenantrolina, respectivamente. Cantidades del orden de 100 μg de hierro y 1 μg de cobre pueden determinarse con un error de ± 10% y ± 20%, respectivamente.

Zusammenfassung

Es wird eine Arbeitstechnik beschrieben, die Spuren von Eisen und Kupfer in Olivenölen zu bestimmen erlaubt. Das Öl (50 g) wird auf trockenem Wege bei Anwesenheit von Magnesiumnitrat verascht. Kupfer und Eisen werden als Dithizon- und Oxin-Komplexe mit Chloroform ausgeschüttelt und mit Natrium-Diäthyldithiocarbamat bzw. o-Phenanthrolin photometrisch bestimmt. Mengen von rund 100 μg Eisen und rund 1 μg Kupfer können mit einem Fehler von $\pm 10\%$ und $\pm 20\%$ bestimmt werden.

Summary

A procedure is described which permits the determination of traces of iron and copper in olive oil. The oil (50 g) is ashed by the dry method in the presence of magnesium nitrate. Copper and iron are extracted with chloroform as dithizone- and oxine complexes. They are then determined photometrically by means of sodium diethyldithiocarbamate and o-phenanthroline, respectively. Amounts of about 100 μg iron and 1 μg copper can be determined with an error of $\pm 10\%$ and $\pm 20\%$, respectively.

Résumé

Description d'une technique opératoire permettant le dosage de traces de fer et de cuivre dans l'huile d'olive. 50 g d'huile sont calcinés à sec en présence de nitrate de magnésium. Le cuivre et le fer sont extraits par agitation en présence de chloroforme sous forme de complexes avec la dithizone ou l'oxine, puis dosés photométriquement par le dithiocarbamate d'éthyle et de sodium ou la o-phenantroline. On peut ainsi déterminer des quantités de l'ordre de grandeur de 100 μg de fer et 1 μg de cuivre avec une erreur de $\pm 10\%$ ou de $\pm 20\%$.

Bibliografía

[1] *A. Vioque*, Grasas y Aceites **5**, 62 (1954).

[2] *G. Gorbach* y *A. Vioque*, Fette u. Seifen **56**, 177 (1954).

[3] *A. A. D. Comrie*, Analyst **60**, 377 (1935).

[4] *P. E. Wenger* y *R. Duckert*, Reagents for Qualitative Inorganic Analysis, Second Report. Amsterdam: Elsevier 1948.

[5] *J. Schwaibold* y *A. Lesmüller*, Biochem. Z. **300**, 331 (1939).

[6] *J. Schwaibold*, *B. Bleyer* y *G. Nagel*, Biochem. Z. **297**, 324 (1938); **306**, 113 (1940).

[7] *J. Schwaibold*, *B. Bleyer* y *W. Borchers*, Vorratspflege u. Lebensmittelforschung **5**, 32 (1942).

[8] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2d Ed., New York: Interscience 1950.

[9] *S. Ventura* y *J. C. White*, Analyst **79**, 39 (1954).

[10] *G. Gorbach*, Mikrochemisches Praktikum, Graz: Selbstverlag 1949.

Instituto de Investigaciones Microquímicas de la Universidad del Litoral, Rosario, Argentina

Sobre una nueva reacción microquímica que sirve para caracterizar y diferenciar mediante tecnicas microanalíticas adecuadas mercurio, iridio, indio, platino y oro

Por

Benjamin Berisso

Con 7 figuras

(Recibido 1° de junio de 1955)

Al estudiar el comportamiento de nuevos reactivos frente a una serie de cationes, he podido comprobar que el azul de metileno en solución acuosa al 5%, proporciona reacciones microcristalinas interessantes con los siguientes iones: mercurio, iridio, indio, platino y oro.

Son numerosos los investigadores que se han ocupado del azul de metileno como reactivo, en las más diversas concentraciones. *Passerini* y *L. Michelotti*[1] lo han empleado al 0,05%, mientras que *F. Amelink*[8], lo ha usado al 1%. La gran mayoría de los investigadores que se han ocupado de este reactivo, lo han empleado para caracterizar una serie de iones, mediante reacciones de coloración.

Passerini y *Michelotti*[1] emplean el azul de metileno al 0,25% en solución acuosa, para individualizar el oro, proporcionando una coloración verde. Interfiere el sulfocianuro de potasio. Los mismos autores con el mismo reactivo, han puesto de manifiesto, el paladio, coloración azul-violeta, que vira al verde. Igual reacción dan: el platino, mercurio y molibdeno. El iridio, coloración roja que vira al azul; el[1] wolframio^{VI}, coloración azul-violeta. Interfiere el cerio^{IV}, vanadio, molibdeno, mercurio, iridio, platino, oro y los aniones cromatos, sulfocianuro y ferrocianuro[1]. *A. Monnier*[2] y *L. Passerini* y *L. Michelotti* han caracterizado el anión cromato, con el azul de metileno a la misma concentración, proporcionando una coloración rojo negruzca, anunciando que gran cantidad de aniones y cationes, dan la misma reacción; los investigadores designados en

segundo término tambien se ocuparon de poner en evidencia el cerio^{IV}, con lo que da una coloración rojo-verdosa[1]. *M. Y. Shapiro*[3] ha investigado el tantalio, empleando como reactivo el azul de metileno, proporcionando una coloración azul, abteniendo una sensibilidad de una μg. No interfieren el niobio y titano. No deben estar presentes: el molibdeno, vanadio, antimonio, estaño y tungsteno. *F. Amelink*[4], logra caracterizar el anión clorato, con una solución de azul de metileno al 1%, coloración azul. Otros autores han empleado reactivos compuestos donde participan el azul de metileno, asi, *F. L. Hahn*[5] individualiza el anión perclorato, después de dos o tres minutos, de emplear el siguiente reactivo: azul de metileno, 1,6% en agua, más nitrato de potasio al 40% en agua, proporcionando coloración rojovioleta. *G. Denigès*[6] emplea el azul de metileno al 0,02% en solución acuosa y sulfito monosódico al 40% en agua, ha obtenido coloración azul con los formiatos. No interfieren los persulfatos. Otros autores también han integrado sus reactivos con azul de metileno para caracterizar una serie de iones[5–9]. Algunos investigadores han empleado el azul de metileno en solución acuosa para investigar ciertos iones, mediante reacciones microcristalinas[2,10–12], mientras que otros han usado reactivos compuestos, donde participa el azul de metileno, para la misma finalidad[9–5].

Con estos antecedentes y teniendo en cuenta que en los numerosos trabajos consultados, no surgía que hubiesen sido considerados los cationes iridio, indio, platino, oro y mercurio en el estudio de nuevas reacciones cristalinas, inicié mis investigaciones, tratando en primer término de estudiar cual era la concentración del reactivo más adecuado para la finalidad buscada, llegando a la conclusión de que el azul de metileno en solución acuosa al 5%, se presta bien para poner en evidencia los iones mencionados.

Investigación del mercurio

Sal empleada, cloruro mercurio.

Reactivo: azul de metileno al 5%.

Técnica: por el método de la difusión.

A una gota de la solución a investigar al uno por mil, colocada en un porta objeto, se pone en contacto con otra de reactivo, mediante una varilla de vidrio de dos mm., de diámetro, se dejan que se difundan entre si, se coloca el cubre-objeto, y después de 15 minutos, se observa al microscopio, notándose en el campo visual principalmente cristales reunidos en forma de haces, de color violeta intenso. También se observan algunos prismas cortos, rombos cuadrados, aciculares suelto so agrupados en forma de ángulo, de color azul (ver fotomicrografía en figura 1).

Con la misma técnica se producen los cristales mencionados hasta uno en diez mil. En diluciones superiores debe recurrirse a la siguiente

técnica. A una gota de la solución a investigar puesta sobre un porta objeto, se evapora a sequedad, a suave calor, mediante una lámpara de alcohol. Se deja enfriar, se deposita sobre el resíduo una microgota del reactivo, cantidad que levanta en su extremo una varilla de vidrio de mm. de diámetro, se deja en contacto algunos minutos, se coloca en el cubre-objeto, y se observa al microscopio, notándose en el campo visual, los mismos cristales señalados, cada vez en menor número a medida que aumenta la dilución.

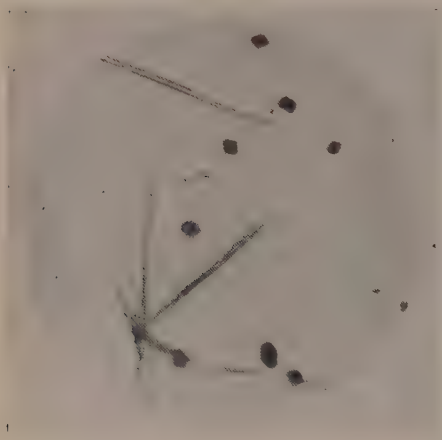


Fig. 1

Comportamiento de los cristales al microscopio de polarización.

Los cristales en haces, estrellas aciculares sueltos o formando ángulo, se presentan todos los brillantes con ángulos de extinción oblícua que varian entre 30° y 50°.

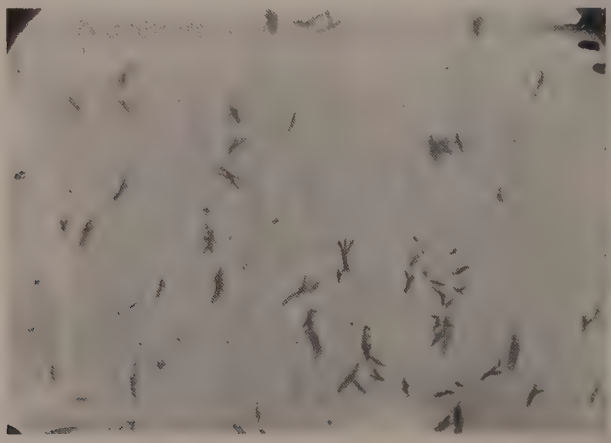


Fig. 2

Pertenecen por tanto al sistema triclínico. Los cristales de forma romboédrica o cuadrada se presentan al microscopio de polarización todos oscuros, pertenecen por tanto al sistema monoclínico.

Sensibilidad: Límite de identificación: 0,05 μg. Concentratión límite: 10^{-5}.

Investigación de iridio

Sal empleada: cloruro de iridio.

Técnica: por método de la difusión.

Analogamente como lo hemos descripto se obtienen cristales que toman la forma de una cruz de dos brazos, bastones cortos, sueltos, o con prolongaciones en un sentido, de tres o cuatro ramas, otros formando ángulos, estrellas muy bonitas, apareciendo escasos cristales de forma ne unai i griega y de una equis, todos de color azul. La reacción se produce instantáneamente al poner la solución a investigar en contacto con el reactivo (ver figura 2).

Técnica: mediante frotamiento de la solución a investigar en presencia del reactivo.

A una gota de la solución a investigar, puesta sobre un porta-objeto, se coloca otra microgota del reactivo, cantidad que levanta una varilla de vidrio de 2 mm de diámetro, se agita la preparación con la misma varilla, frotando en forma circular. Apenas se observa una variación en el tinte de la misma, se coloca el cubre-objeto y se observa al microscopio, notándose loscristales descriptos por el método de la difusión.

Sensibilidad: Límite de identificación: 0,05 μg. Concentración límite: 10^{-5}.

Investigación del platino

Sal empleada, cloruro de platino.

Técnica: Mediante los métodos de difusión y evaporación citados, siguiendo los mismos detalles descriptos, el platino da lugar a la formación de cristales aciculares, suelto so agrupados, formando ángulos, bastones cortos, algunos toman la forma de una i griega, o bien el de una cruz de dos brazos, de color azul. La máxima sensibilidad se obtiene por difusión (ver figura 3).

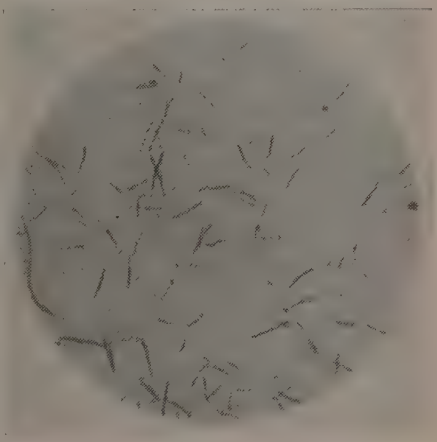


Fig. 3

Sensibilidad: Límite de identificación: 0,05 μg. Concentratión límite: 10^{-5}.

Investigación del oro

Sal empleada cloruro de oro.

Técnica: Con los métodos de difusión y evaporación se obtienen los mismos cristales descriptos al considerar el platino. La diferencia que se comprueba entre estos dos iones, es que mientras el platino por el método de la difusión proporciona reacción positiva hasta un límite de identificación de 5 centésimos de μg, el oro, por el mismo método tiene una sensibilidad menor.

Sensibilidad: Límite de identificación: 1 μg. Concentración límite: $5 \cdot 10^{-4}$.

Investigación del indio

Sal empleada, cloruro de indio.

Técnica: La única técnica que me ha proporcionado resultados ampliamente satisfactorios, es la siguiente: a una gota de la solución a investigar al 1 por mil, puesta sobre un porta-objeto, se evapora a sequedad, suave calor, mediante el empleo de una lámpara de alcohol. Se deja enfriar, se agrega luego sobre el resíduo una gota del reactivo, se coloca el cubre-objeto y se observa al microscopio. En contados minutos se nota una gran cantidad de cristales en forma de fardos de pasto ceñidos por la parte media, de color violeta. Por su forma se diferencia de todos los iones estudiados (ver figura 4).

Fig. 4

Sensibilidad: Límite de identificación: 0,05 μg Concentración límite: 10^{-4}.

Comportamiento a la luz polarizada

El iridio, indio, platino y oro, tienen un comportiamento similar al ser observados en el microscopio de polarización con nicoles cruzados. Todos los cristales se presentan brillantes, con ángulo de extinción oblicua, que varian entre 20° y 60°. Son por tanto biáxidos y pertenecen al sistema triclínico. De lo que antecede se deduce, que mediante la reacción microquimica propuesta se diferencian entre si los cationes mercurio, iridio e indio, por presentar algunas formas cristalinas que le son propias y a su

vez los tres iones mencionados se diferencian del platino y oro que presentan formas cristalinas similares.

Investigación y diferenciación microanalítica del oro y platino

Para diferenciar el oro del platino, se puede recurrir a la reacción de *C. Putman*[13] que da lugar a la formación de un bromaurato de piridina. Para llenar esta finalidad debe procederse de la siguiente manera. Se provoca la reacción en estudio de la sal de oro con el azul de metileno, o bien en la mezcla de dos gotas pertenecientes a las sales respectivas de oro y platino. Como las formas cristalinas de ambos iones son similares, se provoca una reacción topochímica[14, 15], es decir, se agrega por difusión entre el porta y cubre-objeto, los siguientes reactivos: una microgota de una solución saturada de bromuro de potasio p.p.a., siendo suficiente la cantidad que levante el extremo de una varilla de vidrio de 2 mm de diámetro, añadiendo luego, vestigios de piridina, con otra varilla similar.

Observando simultáneamente al microscopio la preparación, se puede comprobar que se van transformando los cristales pertenecientes al catión oro, para el caso que se encuentre solo, o bien, algunos cristales, si se encuentra mezclado con el platino, en otros, prismáticos, virando el color azul de los primitivos, a un color amarillo anaranjado, del nuevo complejo formado, del bromurato de piridina.

Si se tratara de una solución en que se sospecha puede existir oro y platino, el problema se resuelve de la siguiente manera. Después de haber verificado la comprobación del oro como hemos descripto procedemos a individualizar el platino recurriendo a las reacciones aconsejadas por *Whitmore* y *Schneider*[16], quienes después de haber realizado un interesantísimo estudio sobre 44 reactivos del platino, aconsejan los que resultaron específicos, en primer lugar, con la tríada: platino, iridio y osmio y luego el comportamiento que presentaba ante la tríada: rutenio, rhodio y paladio.

En primer término aconsejan el empleo como reactivo del platino de una solución al 10% de meta-fenilendiamina. A este fin se evapora de la solución a investigar, a suave calor mediante el empleo de una lámpara de alcohol, se deja enfriar, se le agrega sobre el resíduo una microgota del reactivo. Se forma un precipitado, que observado al microscopio resulta estar formado por unos cristales alargados característicos en las mismas condiciones el osmio y el rutenio dan resultado negativo; el iridio, rhodio y paladio dan precipitados amorfos. Como los autores mencionados no estudiaron las sensibilidades de las reacciones que aconsejaban, *A. Martini*[17], completó este estudio. Aplicando su técnica de inclusión en geles, logró una sensibilidad de 0,5 μ.

Con clorhidrato de meta-toluidina, en solución concentrada, siguiendo

la técnica descripta, se obtiene una gran cantidad de cristales aciculares, reunidos en gavillas. Se forman luego, prismas hexagonales, quebrados en las extremidades. Los demas elementos de la serie del platino dan precipitados amorfos o reacción negativa (*Martini*[17]). La sensibilidad determinada por este investigador es igual a la anterior.

Empleando el clorhidrato de dietilamina, en solución concentrada, en las mismas condiciones señaladas para los casos anteriores, se forman rombos de color amarillo brillante. Aparecen tambien en el campo visual prismas cortos hexagonales y cristales de forma cúbica. El rutenio y el rhodio dan reacciones negativas. El paladio, después de algun tiempo placas de forma hexagonal, color púrpura pálido. El osmio proporciona formas similares al paladio. La sensibilidad determinada por el mismo autor es análoga a las anteriores.

Continuando este estudio, he podido constatar que los iones, cromatos, bicromatos y percloratos, con el reactivo considerado, proporcionan en las mismas condiciones operativas, sistemas cristalinos similares al oro y al platino. Estas interferencias, se resuelven, investigando previamente, la presencia o no, de uno de estos iones mediante el empleo de reacciones específicas de cada uno de ellos.

Hace unos años estudié nuevas reacciones microquimicas específicas de varios aniones, entre ellos, los cromatos y bicromatos, que prestan gran utilidad para el caso que se plantea en esta investigación[18].

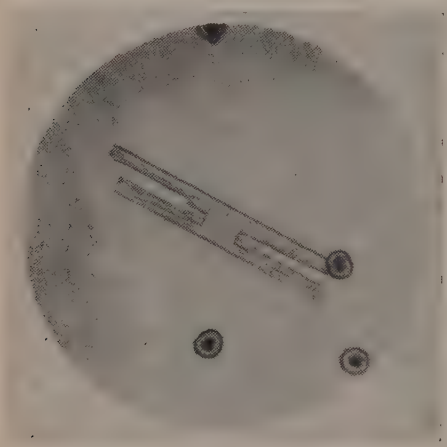


Fig. 5. Reacción „Ion cromatos"

Para indagar la presencia de los iones cromato o bicromato, se procede de la manera siguiente. A una gota de la solución a investigar puesta sobre un porta objeto, se le agrega otra de reactivo cupripiridínico (solución al 10% de sulfato de cobre 4 ml, piridina 1 ml y agua destilada 5 ml) se agita el todo con una varilla de vidrio se notan de inmediato unas estrías circulares, de color verdoso, se coloca el cubre-objeto y se observa al microscopio. Si existe en la solución el anión cromato, se constata la presencia de cristales, muy bien formados, prismáticos, que cuando estan unidos toman una forma similar a una *H*. Tambien forman cruces y estrellas cuando se agrupan. Pertenecen al complejo Werneriano, que

se integra, se trata de un cromato-cupripiridínico, de color verde claro (ver figura 5). Con la misma técnica y reactivo, se pone en evidencia el anión bicromato, proporcionando cristales muy característicos, prismas cortos, de color verde claro. En este caso se forma un complejo denominado bicromato-cupripiridínico (figura 6). Esta reacción (*B. Berisso*[18]), es la más sensible y específica de las reacciones microcristalinas conocidas. Es interesante consignar, que si los aniones cromatos y bicromatos se encontraran en mezclas, no ofrece ninguna dificultad, su individualización, por cuanto con mi reacción, ha podido comprobar[19], que soluciones mezclas, de distintas concentraciones, de los iones que venimos considerando, aplicando el reactivo cupri-piridínico *(Zwikker)*, con la misma técnica descripta, se forman los dos tipos de cristales mencionados, muy fácil de reconocer y diferenciar, en un mismo campo de preparación. Para reconocer el perclorato se debe recurrir a la reacción de *Behrens* y *Kley*, quienes emplean los siguientes reactivos: una solución de cloruro de rubidio al 20% y otra, concentrada, de permanganato de potasio. Siguiendo la técnica corriente, se producen cristales romboédricos, definidos y perfectos de color rojo (figura 7). La fórmula de complejo formado, propuesta por *Behrens* y *Kley*, es la siguiente: $RbClO_4 + RbMnO_4$. Conclusiones: Mediante la reacción microquimica propuesta, se puede investigar y diferenciar los iones: mercurio, iridio e indio, entre si, y a su vez de los iones platino y oro, recurriendo a reacciones topoquimicas, se logra también caracterizar el oro y el platino, bien por separado o en soluciones mezcla. Las posibles interferencias debidas al a presencia de los aniones cromatos, bicromatos y percloratos, quedan también eliminadas mediante su individualización previa, recurriendo a reacciones específicas de elevada sensibilidad, que proporcionan

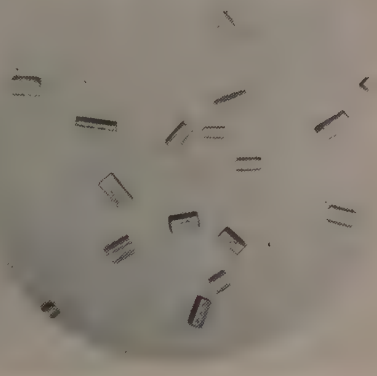


Fig. 6

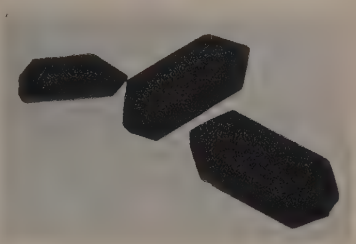


Fig. 7

cristales definidos y perfectos, amen de poseer cromatismos o sea el máximo de las condiciones inherentes a una buena reacción microcristalina.

Resumen

El autor estudia una nueva reacción microquímica para caracterizar y diferenciar el mercurio, iridio, indio, platino y oro, mediante el empleo como reactivo del azul de metileno en solución acuosa al 5%, que proporciona reacciones microcristalinas, de elevada sensibilidad. Las formas cristalinas producidas por los tres primeros iones, son perfectamente diferenciables entre si, como así también se distinguen del platino y oro, que ofrecen sistemas cristalinos similares, pero que, mediante el empleo de reacciones inducidas, que son específicas unas del oro y otras del platino, se logran caracterizar y diferenciar a estos iones, ya sea que se encuentren solos, o en mezclas. Las posibles interferencias que puede producir con respecto al oro y platino, la presencia de los iones cromato, bicromato y perclorato, se soluciona, mediante el empleo de reacciones específicas de cada uno de ellos, llevando a cabo, previamente una investigación microanalítica. Se completa el estudio con el comportamiento de los sistemas cristalinos producidos, a la luz polarizada, y se consignan las sensibilidades determinadas.

Zusammenfassung

Eine neue mikrochemische Reaktion zur Charakterisierung und Unterscheidung von Quecksilber, Iridium, Indium, Platin und Gold wurde untersucht. Als Reagens dient Methylenblau in 5%iger wäßriger Lösung, das hochempfindliche Mikrokristallreaktionen liefert. Die mit den drei erstgenannten Ionen entstehenden Kristallformen sind ohne weiteres voneinander unterscheidbar. Von Platin und Gold lassen sie sich durch Benützung induzierter Reaktionen unterscheiden, von denen die einen für Gold, die anderen für Platin spezifisch sind. Die Unterscheidung von den oben angeführten Ionen ist möglich, gleichgültig, ob sie sich allein oder im Gemisch vorfinden. Mögliche Störungen, die bei Gold und Platin durch Chromat, Bichromat und Perchlorat auftreten können, werden durch spezifische Reaktionen ausgeschaltet. Die Empfindlichkeiten und die im polarisierten Licht ermittelten Kristallsysteme werden angegeben.

Summary

A study was made of a new microchemical reaction for characterizing and differentiating mercury, iridium, indium, platinum and gold. The reagent is methylene blue in 5% aqueous solution; it gives an extremely sensitive microcrystal reaction. The crystal forms yielded by the first three of these ions are directly distinguishable from each other. Induced reactions can be used platinum. It is possible to differentiate the ions listed above, either alone or in mixture. Possible interferences, which may arise in the case of gold and platinum because of the presence of chromate, bichromate and perchlorate, are eliminated by specific reactions. The sensitivities are given and also the crystal systems as determined in polarized light.

Résumé

On a étudié une nouvelle réaction microchimique permettant de caractériser et différencier le mercure, l'iridium, l'indium, le platine et l'or. Le réactif est constitué par une solution aqueuse à 5% de bleu de méthylène qui donne lieu à des réactions microcristallines de haute sensibilité. Les formes cristallines correspondant aux trois premiers ions cités permettent de les différencier immédiatement les uns des autres. En ce qui concerne le platine et l'or, la différenciation est effectuée à l'aide de réactions induites dont l'une est spécifique pour l'or et l'autre pour le platine. Tous les ions énumérés sont susceptibles d'être différenciés soit seuls soit dans leurs mélanges. Pour l'or et le platine des perturbations possibles dûes à la présence de chromates, bichromates et perchlorates sont éliminées par l'emploi de réactions spécifiques. On indique la sensibilité de la méthode ainsi que les systèmes cristallins déterminés par une étude en lumière polarisée.

Bibliografia

[1] *L. Passerini* y *L. Michelotti*, Gazz. chim. ital. **65**, 824 (1935).
[2] *A. Monnier*, Ann. chim. analyt. chim. appl. **20**, 237 (1916).
[3] *M. Y. Shapiro*, J. Appl. Chem. URSS. **11**, 1028 (1938).
[4] *F. Amelink*, Pharm. Weekbl. **76**, 57 (1939).
[5] *F. L. Hahn*, Z. angew. Chem. **39**, 451 (1926).
[6] *G. Denigès*, Bull. trav. soc. pharm. Bordeaux **51**, 151 (1911).
[7] *I. M. Korenman*, Z. analyt. Chem. **97**, 418 (1934).
[8] *O. S. Fedorowa*, J. russ. physik.-chem. Ges. **59**, 265; Chem. Zbl. **1927** II 1739.
[9] *M. Kulberg*, Zavodskaya Lab. **8**, 421 (1939).
[10] *K. A. Hofmann*, *R. Roth*, *K. Höbold* und *A. Metzler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2624 (1910); *A. Monnier*, Arch. sci. phys. nat. **42**, 210 (1916); *D. Krüger* y *E. Tschirch*, Z. analyt. Chem. **85**, 171 (1931).
[11] *R. Ralea*, Ann. sci. Univ. Jassy, Sect. 1, **23**, 283 (1937); cit. Chem. Zbl. **1938** I, 606.
[12] *R. Strebinger*, Praktikum der qualitativen Analyse. 4. Aufl. Wien: Deuticke. 1944. p. 139.
[13] *C. Putman*, Curso de microanalisis Cualitativo. 1928; *A. Martini*, Publ. Inst. Invest. Microquím. Rosario **3**, 81 (1939).
[14] *A. Martini*, Publ. Inst. Invest. Microquím. Rosario **5**, 5 (1941).
[15] *B. Berisso*, Publ. Inst. Invest. Microquím. Rosario **9**, 59 (1945).
[16] *W. F. Whitmore* y *H. Schneider*, Mikrochem. **17**, 279 (1935).
[17] *A. Martini*, Publ. Inst. Invest. Microquím. Rosario **6**, 112 (1942).
[18] *B. Berisso*, Publ. Inst. Invest. Microquím. Rosario **6**, 29 (1942).
[19] *B. Berisso*, Publ. Inst. Invest. Microquím. Rosario **9**, 20 (1945).

Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen

Über kristallisierte Anhydrojodsäure als Oxydationsmittel bei der direkten Mikrosauerstoffbestimmung in organischen Substanzen

Von

Josef Unterzaucher

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 31. Mai 1955)

Die Bestimmung des Kohlenoxydes durch Jodtitration nach dem Schema:

$$5\,CO + J_2O_5 = 5\,CO_2 + J_2$$

ist sehr oft der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Sie erwies sich aber als nur beschränkt anwendbar und galt insbesondere bei Gegenwart von Wasserstoff als unzuverlässig[1]. Als Ursachen für die Unstimmigkeiten wurden die Zersetzlichkeit der verwendeten Jodpentoxydpräparate und bei Gegenwart von Wasserstoff dessen Reaktion mit dem Jodpentoxyd unter Jodentwicklung festgestellt. Die Autoren verwendeten Präparate, die durch Entwässerung von Jodsäure oder von käuflichen Jodpentoxydprodukten bei verschiedenen, zwischen 180°[2] und 240°C[3, 4] liegenden Temperaturen erhalten wurden. Wie weit die Meinungen auseinandergingen, zeigt ferner der Umstand, daß von den verschiedenen Autoren für die Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Jodpentoxyd Temperaturen von 60° bis 200°C vorgeschlagen worden sind.

Mittlerweile konnten die Ursachen für das bisherige vielfache Versagen der Kohlenoxydbestimmung durch Jodtitration im Rahmen unserer 1940 beschriebenen Mikrosauerstoffbestimmung[5] aufgeklärt und beseitigt werden. Im Verlaufe unserer Untersuchungen hat sich als entscheidender Faktor herausgestellt, daß entgegen der bisherigen Auffassung nicht das Jodpentoxyd, sondern die Anhydrojodsäure das geeignete Oxydationsmittel für die jodometrische Kohlenoxydbestimmung darstellt[6].

Jodsäure geht beim Erhitzen zwischen 70° und 196°C unter Wasseraustritt in Anhydrojodsäure über,

$$\begin{matrix} HOJO_2 \\ HOJO_2 \\ HOJO_2 \end{matrix} - H_2O = HJO_3J_2O_5 \qquad (1)$$

Anhydrojodsäure

die als ein chemisches Individuum zu betrachten ist[7].

Bei Temperaturen über 196°C geht die Anhydrojodsäure unter Wasserabspaltung in das Jodpentoxyd über[8]:

$$\begin{matrix} HOJO_2J_2O_5 \\ HOJO_2J_2O_5 \end{matrix} - H_2O = 3J_2O_5 \qquad (2)$$

Jodpentoxyd

Danach haben also jene Autoren, die ihr Jodsäureanhydridpräparat für die jodometrische Kohlenoxydbestimmung bei Temperaturen über 196°C erhitzt haben, tatsächlich mit Jodpentoxyd der Zusammensetzung J_2O_5 gearbeitet.

Die übrigen Autoren dagegen, die ihr Jodsäureanhydridpräparat unter 196°C erhitzt haben, hatten gemäß Schema (1) nicht Jodpentoxyd, sondern Anhydrojodsäure der Zusammensetzung HJ_3O_8 für denselben Zweck in Verwendung.

Daraus ist zu ersehen, daß die jodometrische Kohlenoxydbestimmung den angewandten, zwischen 180° und 240°C liegenden Erhitzungstemperaturen der Jodsäureanhydridpräparate gemäß sowohl mit Jodpentoxyd als auch mit Anhydrojodsäure durchgeführt worden ist. In beiden Fällen war aber bisher lediglich von „Jodpentoxyd" als dem verwendeten Oxydationsmittel die Rede, ohne daß hierbei auf ein unterschiedliches Verhalten dieser beiden Jodsäureanhydride gegenüber Wasserstoff hingewiesen worden wäre.

In der Praxis verfuhr man daher bis in die jüngste Zeit noch in der Weise, daß man die im Handel erhältlichen Jodpentoxydprodukte einer Vorbehandlung durch Erhitzen unterzog, bevor man sie verwendete.

Während einer Reihe von Jahren hatten wir für die Zwecke unserer Mikrosauerstoffbestimmung die handelsüblichen Jodpentoxydprodukte mit der Bezeichnung: Jodsäureanhydrid, gekörnt, zur Rauchgasanalyse, p. a., J_2O_5, in Verwendung. Diese waren meist uneinheitlich rötlich gefärbt, mehr oder weniger verunreinigt und bestanden, wie wir nachträglich feststellten, nicht aus Jodpentoxyd (II), sondern aus einem Gemisch (I) von überwiegend Anhydrojodsäure (III) und Jodsäure (IV) (Abb. 1). Durch Erhitzen dieser käuflichen Produkte bei 180°, wobei neben Wasser auch Jod frei wurde, konnte man im Falle genügender Reinheit Präparate erhalten, die bei der Verwendung keine störende Jodabgabe zeigten und sich als brauchbar erwiesen. Andernfalls mußten

die Präparate zwecks Verwendbarkeit für die blindwertfreie Arbeitsweise erst einer entsprechenden Reinigung unterzogen werden. Unsere Reinigungsversuche führten schließlich zu einem Verfahren, wonach wir durch Umkristallisieren der Handelsware farblose und durchsichtige Kristalle erhielten, die in ihrer Zusammensetzung der Anhydrojodsäure HJ_3O_8

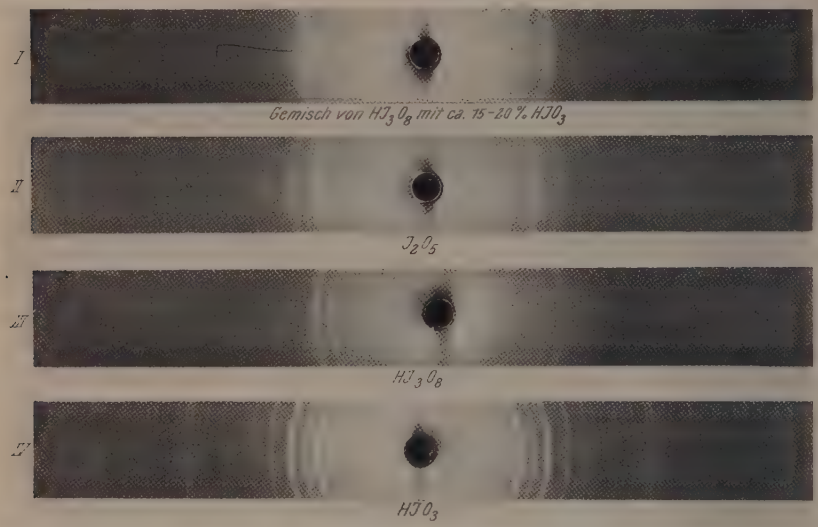


Abb. 1. Handelsübliches Jodpentoxyd

entsprachen und sich für unsere Zwecke vorzüglich eigneten. Damit war aber in Übereinstimmung mit den bisher verwendeten, durch Erhitzen der käuflichen Produkte erhaltenen Präparate auch zugleich erwiesen, daß wir für die Zwecke unserer Mikrosauerstoffbestimmung seit jeher nicht Jodpentoxyd, sondern Anhydrojodsäure in Verwendung hatten.

Diese Feststellung war von grundlegender Bedeutung, weil daraus in Verbindung mit den Ergebnissen unserer Mikrosauerstoffbestimmung die Erkenntnis gewonnen wurde, daß die Anhydrojodsäure wohl das Kohlenoxyd unter Freisetzung äquivalenter Jodmengen oxydiert, dagegen aber nicht mit dem aus der thermischen Substanzzersetzung stammenden Wasserstoff unter Jodentwicklung reagiert. Damit hatte sich eindeutig herausgestellt, daß mit der Anhydrojodsäure als Oxydationsmittel die jodometrische Kohlenoxydbestimmung auch bei Gegenwart von Wasserstoff ohne Störung durchführbar ist.

Ganz anders dagegen verhält sich die Sache bei Verwendung von Jodpentoxyd, wie uns dies in überzeugender Weise in einigen Nacharbeiten

unserer Methode zur Mikrosauerstoffbestimmung vor Augen geführt wird[3]. Bei den Versuchen, unsere Methode auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, verwendeten die Autoren durch Erhitzen käuflicher Jodpentoxydprodukte bei 230° bis 240° C hergestelltes Jodpentoxyd, und erhielten damit Sauerstoffwerte, die z. T. um mehrere Prozente zu hoch lagen. Als Ursache hierfür wurde festgestellt, daß der bei der Substanzverkrackung entstehende Wasserstoff mit dem Jodpentoxyd unter Entwicklung von

Tabelle 1

Substanz	% O berechnet	Jodpentoxyd		Anhydrojodsäure	
		% O gefunden	Differenz	% O gefunden	Differenz
Chloranil	13,01	13,31	+0,30	13,13	+0,12
(4 bis 5 mg)		13,41	+0,40	13,06	+0,05
$CaCO_3$	31,97	32,06	+0,09	32,09	+0,12
(3 bis 4 mg)	(für 2 O-Atome)	32,24	+0,27	31,88	−0,09
Benzoesäure	26,21	27,52	+1,31	26,10	−0,11
(4 bis 5 mg)		28,00	+1,79	26,21	0,00
		27,92	+1,71	26,25	+0,04
Phthalimid	21,75	22,86	+1,11	21,92	+0,17
(4 bis 5 mg)		23,23	+1,48	21,94	+0,19
Harnstoff	26,64	29,99	+3,35	26,82	+0,18
(4 bis 5 mg)		29,91	+3,27	26,87	+0,23
m-Nitranilin	23,17	23,55	+0,38	23,22	+0,05
(4 bis 5 mg)		24,57	+1,40	23,21	+0,04
Acetanilid	11,84	14,38	+2,54	11,96	+0,12
(4 bis 5 mg)		14,38	+2,54	11,96	+0,12
Carbazol	0,00	1,37		1 bis 3 Minuten nach Stärkezugabe eben erkennbare Blaufärbung	
(4 mg)		1,71			
Carbazol	0,00	1,65		0,05	
(10 mg)		1,66		0,04	
Carbazol	0,00	1,38		0,04	
(20 mg)		1,50		0,03	
Carbazol	0,00			0,04	
(30 mg)					
Carbazol	0,00			0,03	
(40 mg)					
Carbazol	0,00			0,025	
(50 mg)					

Jod reagiert, wodurch dann die Fehlresultate zustande kamen. Diese für die Nacharbeiter unserer Methode zunächst enttäuschende Erfahrung hatte aber gelehrt, daß Jodpentoxyd für die Endbestimmung bei unserer Mikrosauerstoffbestimmung absolut unbrauchbar ist, und veranlaßte die Autoren, die störende Jodpentoxyd-Wasserstoffreaktion zu umgehen oder auszuschalten[3, 4].

Zur klaren Herausstellung der Sachverhalte sei eine Reihe von Analysen bekannter Substanzen angeführt, die wir unter den Bedingungen unserer Methode einmal mit Anhydrojodsäure, das andere Mal mit Jodpentoxyd als Oxydationsmittel durchgeführt haben (Tabelle 1).

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß bei Verwendung von Jodpentoxyd selbst im Falle wasserstofffreier Substanzen, wie Kohlendioxyd und Chloranil, etwas überhöhte Sauerstoffwerte erhalten werden, obgleich dies nach dem negativen Ausfall des voraufgegangenen Leerversuches nicht zu erwarten wäre. Bei Wasserstoff enthaltenden Substanzen werden durchaus beträchtlich zu hohe Sauerstoffwerte erhalten, und zwar sowohl bei sauerstoffhaltigen Körpern, wie Benzoesäure, Phthalimid, Harnstoff usw., als auch bei sauerstofffreien Substanzen, wie Carbazol. Vergleichen wir dagegen die mit Anhydrojodsäure erhaltenen Sauerstoffwerte mit der Theorie, dann sehen wir, daß diese durchwegs innerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegen. Es handelt sich hierbei um die Ergebnisse unmittelbar nacheinander ausgeführter Analysen. Zu den Versuchen mit Carbazol als dem Beispiel einer sauerstofffreien Substanz ist zu bemerken, daß bei normalen Einwaagen von 3 bis 4 mg nahezu die gleichen Effekte beobachtet werden, wie bei den Leerversuchen. Während bei letzteren eine eben erkennbare Blaufärbung der Titrationslösung erst 5 bis 10 Minuten nach der Stärkezugabe eintritt, erfolgt diese bei den ersteren bereits nach 1 bis 3 Minuten. Bei Einwaagen von 10 bis 20 mg Carbazol werden Werte erhalten, die im Durchschnitt 0,04% Sauerstoff entsprechen, während sich mit Einwaagen von 30 bis 50 mg ein Durchschnittswert von 0,032% ergibt. In diesem Zusammenhang sei auf die Versuche hingewiesen, die wir im Jahre 1940 mit besonders gereinigtem Anthracen und Paraffinöl durchgeführt haben, wobei Werte von 0,026% bzw. 0,024% Sauerstoff erhalten wurden[5]. Ob es sich hierbei tatsächlich um Sauerstoff handelt, der möglicherweise von an der Substanzoberfläche haftenden Luft- bzw. Feuchtigkeitsspuren herrührt, ist nicht untersucht worden. Bei der Allgegenwart dieser zwei Faktoren besteht jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeit für eine solche Annahme.

Um das indifferente Verhalten der reinen Anhydrojodsäure gegenüber Wasserstoff, wie es sich aus unserer Praxis darstellt, auch noch von einer zweiten Seite her zu beleuchten, wurden Versuche durchgeführt, wobei 100 ml gereinigter Wasserstoff unter den Bedingungen der Mikrosauerstoffbestimmung durch das Oxydationsrohr geleitet wurden. Bei diesen

Versuchen wurden Titrationswerte erhalten, die rd. 7 μg Sauerstoff entsprachen. Demgemäß ergäbe sich bei der Mikrosauerstoffbestimmung (4 mg Einwaage) einer 10% Wasserstoff enthaltenden Substanz durch diesen ein Sauerstoffplus von nur 0,3 μg.

Die Prüfung der kristallisierten Anhydrojodsäure auf ihre Beständigkeit bei der Gebrauchstemperatur von 118° C wurde in der Weise durchgeführt, daß wir 3 Stunden gereinigten Stickstoff unter den Bedingungen unserer Methode durch das Oxydationsrohr leiteten. Hierbei wurden an 3 Oxydationsrohrfüllungen übereinstimmende Titrationswerte von 7 μg Sauerstoff erhalten. Daraus ergibt sich für eine Mikrosauerstoffbestimmung, wobei der Gasdurchgang nur 20 Minuten beträgt, ein Sauerstoffplus von 0,77 μg.

Das Gesamtplus an Sauerstoff, das also auf eine Analyse entfällt, beträgt demnach etwa 1 μg und stellt somit einen Wert dar, der noch unter der Wägegenauigkeit einer normalen Mikrowaage liegt. Bei einer 4-mg-Einwaage entspricht dieser Wert 0,025%.

Diese Befunde stimmen gut überein mit den Erfahrungen, die wir mit der kristallisierten Anhydrojodsäure gemacht haben, wonach wir bei der Analyse reiner Substanzen ohne Abzug eines Blindwertes vom Resultat korrekte Sauerstoffwerte erhalten.

Was die Reaktion von Kohlenoxyd mit Anhydrojodsäure betrifft, ist zu sagen, daß sie analog der bekannten Jodpentoxydreaktion:

$$5\,CO + J_2O_5 = 5\,CO_2 + J_2 \qquad (3)$$

bei 70° bis 196° C nach dem Schema:

$$15\,CO + \begin{matrix} \boxed{H}OJO_2J_2O_5 \\ \boxed{HO}JO_2J_2O_5 \end{matrix} = 15\,CO_2 + 3\,J_2 + H_2O \qquad (4)$$

verläuft, wobei neben Kohlendioxyd und Jod auch Wasser gebildet wird. Die Vorgänge nach den Gleichungen (2) und (3) laufen gleichzeitig ab. Während nach Gleichung (2) der Austritt eines Wassermoleküles aus 2 Molekülen Anhydrojodsäure durch den Einfluß der Temperatur oberhalb 196° C erfolgt, vollzieht sich dieser Austritt nach (3) durch die Einwirkung von Kohlenoxyd unterhalb 196° C, wobei die zur Oxydation von 15 Molen Kohlenoxyd erforderlichen 3 Mole Jodpentoxyd gebildet werden. Das Molverhältnis $CO : J_2 = 5 : 1$ ist in Übereinstimmung mit der Praxis bei den Reaktionen nach (3) und (4) dasselbe. Das Molverhältnis der Reaktionsprodukte Kohlendioxyd und Wasser wurde durch Wägung festgestellt. Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge Kohlendioxyd — aus einer gewogenen Menge Calciumcarbonat durch Erhitzen entwickelt — durch die Mikrosauerstoffapparatur geleitet und nach den erfolgten Umsetzungen mit Kohle und Anhydrojodsäure das

gebildete Kohlendioxyd und Wasser getrennt aufgefangen und gewogen (Tabelle 2).

Tabelle 2

Reaktionsfolge	$CaCO_3 \xrightarrow{900°\,C} CO_2$	$CO_2 \xrightarrow{\text{Kohle. } 1120°} CO$	$CO \xrightarrow{HJ_3O_8,\ 118°} CO_2$	CO_2	$+ H_2O$
Milligramm	39,828	17,512	22,292	35,142	1,000
Molverhältnis	7,5	7,5	15,0	15,05	1,046

Demnach ist das Molverhältnis von $CO_2 : H_2O = 15 : 1$. Daraus ergibt sich in Verbindung mit dem bekannten Molverhältnis $CO : J_2 = 5 : 1$ die Bestätigung für die Richtigkeit der angegebenen Reaktionsgleichung (4).

Für den Praktiker ist vor allem die Herstellung reiner Anhydrojodsäure und deren richtige Anwendung von Interesse. Da der Reinheitsgrad für die Stabilität von Bedeutung ist, verwenden wir grundsätzlich nur rein weiß aussehende Präparate, die wir uns durch Umkristallisieren der Handelsprodukte aus starker Salpetersäure selbst herstellen[6]. Man verfährt hierbei auf folgende Weise:

Von käuflichem Jodpentoxyd (Gemisch von Anhydrojodsäure und Jodsäure) wird in Pulverform soviel in siedende 60%ige Salpetersäure (60 g HNO_3 + 40 g H_2O) portionsweise eingetragen, daß unter Fortsetzen des Kochens bei etwas ungelöst bleibendem Überschuß eine gesättigte Lösung erhalten wird. Hierbei werden von 1000 ml Salpetersäure etwa 110 g Substanz aufgenommen, wozu etwa 3 Stunden erforderlich sind. Die siedendheiße Lösung, die bei verunreinigtem Ausgangsmaterial milchig trübe erscheint, wird durch ein Glasfilter (Schott 17 G 3) filtriert und im Dunkeln bei Zimmertemperatur der Kristallisation überlassen. Das Filtrat muß vollkommen klar sein. Nach 1 bis 2 Tagen werden die Kristalle von der Mutterlauge abgetrennt und mit 68%iger Salpetersäure gewaschen. Zwecks möglichst vollkommener Entfernung der anhaftenden Salpetersäure werden die Kristalle dann in einem grobporigen Glasfiltertiegel zur Trockene gebracht, indem man etwa 1 Stunde lang einen trockenen Luftstrom durch die Kristallmasse saugt. Zu diesem Zwecke werden dem Glasfiltertiegel 3 Trockentürme vorgeschaltet, von denen die beiden ersten mit Chlorcalcium und der letzte mit Phosphorpentoxyd auf Bimsstein gefüllt sind. Nach dem Luftdurchsaugen erscheinen die Kristalle völlig trocken, besitzen aber noch einen starken Salpetersäuregeruch. Die Entfernung der letzten Salpetersäurespuren läßt man dann in einem Exsikkator über P_2O_5 und Ätzkali im Vakuum vor sich gehen. Nach etwa 8 Tagen, während welcher man das Vakuum häufig erneuert, ist der Salpetersäuregeruch meist verschwunden. Die Trocknung ist als beendet zu betrachten, wenn eine Probe beim längeren Erhitzen auf 120° C unter Durchleiten von Stickstoff das ursprüngliche rein weiße Aussehen unver-

ändert beibehält. Eine leichte Rosatönung macht das Präparat jedoch nicht unbrauchbar. Das fertige Produkt wird in einem Exsikkator über Phosphorpentoxyd und Ätzkali unter Vakuum aufbewahrt, den man zweckmäßig ins Dunkel stellt. So aufbewahrt, zeigen die Kristalle nach Jahren keine Veränderung.

Bei der Herstellung ist darauf zu achten, daß grelles Tageslicht sowie Feuchtigkeit und Staub von den Kristallen ferngehalten werden.

Als Ausgangsmaterial kann auch Jodsäure oder Jodpentoxyd verwendet werden. Aus einem Ansatz mit 1000 ml 60%iger Salpetersäure werden etwa 75 g Anhydrojodsäure erhalten. Die Mutterlaugen können wieder zum Umkristallisieren verwendet werden, wobei sich die Zugabe von Ausgangsmaterial entsprechend verringert.

Nach dem beschriebenen Verfahren wird die Anhydrojodsäure z. T. auch in kleineren und größeren als der passenden Korngröße entsprechenden Kristallen erhalten. Zur Erzielung einer möglichst gleich großen, wirksamen Oberfläche im Oxydationsrohr werden jeweils Kristallkörner ein- und derselben Größe verwendet, die von den gröberen und feineren durch zwei Siebe von 100 Maschen/cm² und 400 Maschen/cm² abgetrennt werden. Die feineren Anteile unterwirft man einer neuerlichen Kristallisation, während die gröberen in einem Achatmörser zerkleinert werden, wonach dann wieder die Körner der passenden Größe ausgesiebt werden. Beim Aussieben der ursprünglichen Kristallmasse werden demnach „unzerbrochene" Kristalle der passenden Korngröße, nach dem Zerkleinern der gröberen Kristalle dagegen „zerbrochene" Kristalle der passenden Korngröße erhalten. Das bisweilen beobachtete unterschiedliche Verhalten der unversehrten und zerbrochenen Kristalle kommt später noch zur Sprache. Mit dem beim Aussieben erhaltenen Korngut wird das Oxydationsrohr, dessen Abmessungen aus der Abb. 2 ersichtlich sind, dergestalt beschickt,

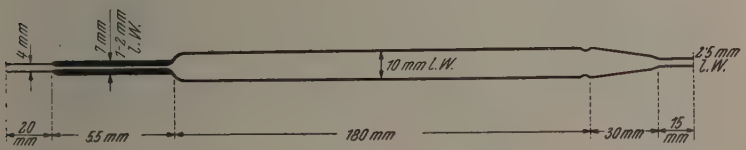


Abb. 2. Oxydationsrohr: Abmessungen

daß der Rohrquerschnitt der ganzen Länge nach vollkommen erfüllt wird, so daß sich in der Horizontallage unter keinen Umständen ein Kanal bilden kann. Dies wird leicht durch seitliches Klopfen des Rohres beim Einfüllen erreicht. Als Abschluß der etwa 30 g Anhydrojodsäure betragenden Füllmenge wird an der Stelle des Rohres, wo das Ansatzröhrchen an den Schliffkonus angeschmolzen ist, ein Quarzwollepfropfen

verwendet (siehe Abb. 3). Da bei jeder Analyse Anhydrojodsäure verbraucht wird, kommt es allmählich zu einer Verminderung der Rohrfüllung

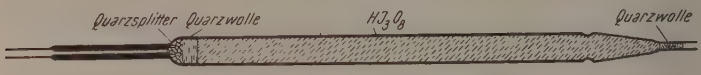


Abb. 3. Oxydationsrohr: Beschickung

und hierdurch bedingten Kanalbildung, die als eine Ursache für zu niedrige Sauerstoffwerte durch Nachfüllen beseitigt werden muß.

Zwecks Ingebrauchnahme wird das frischbeschickte Oxydationsrohr in der Mikrosauerstoffapparatur solange mit dem durchströmenden Stickstoff gespült, bis sich im Leerversuch völlige Blindwertfreiheit ergibt. Dies nimmt etwa 3 bis 4 Stunden in Anspruch, worauf dann 1 oder 2 Testanalysen folgen.

Wurde das frischbeschickte Oxydationsrohr mit zerbrochenen Anhydrojodsäurekristallen beschickt, so erhält man bei diesen Testanalysen sogleich korrekte Sauerstoffwerte, womit die Brauchbarkeit als erwiesen anzusehen ist.

Bei Oxydationsrohren, die mit unversehrten, also unzerbrochenen Kristallen beschickt wurden, ist der Hergang bei der Ingebrauchnahme meist der gleiche; nach einigen Stunden Stickstoffspülens ergibt sich Blindwertfreiheit und Gebrauchsfertigkeit des Rohres. Zuweilen aber kann man mit Oxydationsrohrfüllungen, die aus unversehrten Kristallen bestehen, eine große Überraschung erleben. Diese besteht darin, daß bei den Testanalysen nur geringe Bruchteile des vorhandenen Sauerstoffgehaltes gefunden werden. Diese Erscheinung beschränkter Reaktionsfähigkeit, wofür wir noch keine befriedigende Erklärung haben, ist für unsere Zwecke deshalb völlig belanglos, weil durch mehrtägiges Erhitzen solcher inaktiver Rohrfüllungen bei 150° C die volle Aktivität erreicht wird. Hierbei findet praktisch keine Gewichtsabnahme statt. Die Röntgenbilder zeigen, gleichgültig ob es sich um aktive oder inaktive Kristalle vor oder nach dem Erhitzen handelt, alle das Diagramm der Anhydrojodsäure. Erwähnenswert ist noch die Beobachtung, daß inaktive Rohrfüllungen durch Überleiten von Kohlenoxyd, wie wir dies durch eine größere Zahl nacheinander ausgeführter Testanalysen getan haben, allmählich fast vollständig aktiv werden.

In der beschriebenen Weise sind 24 Oxydationsrohrfüllungen aus 8 Partien Anhydrojodsäure geprüft worden. Unter diesen 8 Partien waren nur 3 Partien, deren unversehrte Kristalle bei der Ingebrauchnahme beschränkte Reaktionsfähigkeit zeigten; die der übrigen 5 Partien dagegen erwiesen sich von Anfang an als völlig aktiv. An Oxydationsrohrfüllungen mit zerbrochenen Kristallen sind bisher keinerlei Inaktivitätserscheinungen beobachtet worden.

Zusammenfassung

Die Kohlenoxydbestimmung durch Jodtitration galt insbesondere bei Gegenwart von Wasserstoff als unzuverlässig. Als Ursachen hierfür wurden Zersetzlichkeit der verwendeten Jodpentoxydprodukte und Reaktion des Wasserstoffes mit dem Jodpentoxyd unter Jodentwicklung angegeben. Entsprechend den Herstellungstemperaturen der Jodpentoxydpräparate, wonach unterhalb 196° C Anhydrojodsäure $HJO_3J_2O_5$, oberhalb 196° C Jodpentoxyd J_2O_5 erhalten wird, hatten die einen Autoren Anhydrojodsäure, die anderen Jodpentoxyd in Verwendung, ohne daß auf diese Tatsache und auf das unterschiedliche Verhalten der beiden Oxydationsmittel gegenüber Wasserstoff hingewiesen worden wäre.

Aus den Ergebnissen unserer 1940 beschriebenen Mikrosauerstoffbestimmungsmethode, wobei entsprechend der Herstellungstemperatur des Oxydationsmittels bei 180° C Anhydrojodsäure verwendet wurde, konnte der wichtige Schluß gezogen werden, daß die Anhydrojodsäure die jodometrische Kohlenoxydbestimmung auch bei Gegenwart von Wasserstoff gestattet, da dieses Oxydationsmittel im Gegensatz zum Jodpentoxyd mit dem bei der thermischen Substanzzersetzung entstehenden Wasserstoff *nicht* unter Jodentwicklung reagiert. Nacharbeiten unserer Mikrosauerstoffbestimmung, wobei die Autoren mit Jodpentoxyd z. T. beträchtlich zu hohe Sauerstoffwerte erhielten, zeigen eindeutig, daß Jodpentoxyd zur jodometrischen Kohlenoxydbestimmung bei unserer Mikrosauerstoffbestimmung infolge Jodfreimachung durch den Substanzwasserstoff ungeeignet ist. Zur klaren Herausstellung dieses Sachverhaltes wird eine Reihe von Analysen bekannter Substanzen angeführt, wobei wir unter den Bedingungen unserer Methode einmal Anhydrojodsäure, das andere Mal Jodpentoxyd verwendeten. Danach wurden mit Jodpentoxyd insbesondere bei wasserstoffhaltigen Substanzen z. T. um mehrere Prozente zu hohe Sauerstoffwerte erhalten, während die mit Anhydrojodsäure gefundenen Werte innerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegen. Bei sauerstofffreien Substanzen werden mit Anhydrojodsäure, wie die Analysenbeispiele mit Carbazol zeigen, nur Sauerstoffwerte der Größenordnung 0,03 bis 0,04% gefunden.

Die Reaktion des Kohlenoxydes mit der Anhydrojodsäure verläuft analog der bekannten Jodpentoxydreaktion: $5\,CO + J_2O_5 = 5\,CO_2 + J_2$ nach dem Schema: $15\,CO + 2\,HJO_3J_2O_5 = 15\,CO_2 + 3\,J_2 + H_2O$, wobei das Molverhältnis $CO : J_2 = 5 : 1$ in Übereinstimmung mit der Praxis in beiden Fällen gleich ist. Aus der quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte Kohlendioxyd und Wasser ergab sich das Verhältnis $CO_2 : H_2O = 15 : 1$, womit die Richtigkeit der Reaktionsgleichung bestätigt wird.

In Anbetracht der Bedeutung des Reinheitsgrades der Anhydrojodsäure für deren Beständigkeit bei der Gebrauchstemperatur von 118° C

wurde ein Verfahren zur Herstellung sehr reiner kristallisierter Anhydrojodsäure durch Umkristallisieren der käuflichen, aus einem Gemisch von Anhydrojodsäure und Jodsäure bestehenden Jodpentoxydprodukte aus siedender 60%iger Salpetersäure ausgearbeitet. Grelles Tageslicht, Zutritt von Feuchtigkeit und Staub sind bei der Herstellung auszuschließen. Über Phosphorpentoxyd und Ätzkali im Vakuumexsikkator aufbewahrt zeigt die Anhydrojodsäure auch nach Jahren keine Veränderung. Grundsätzlich werden nur Präparate verwendet, die bei der Gebrauchstemperatur ihr ursprüngliches, rein weißes Aussehen beibehalten.

Die Beständigkeit der kristallisierten Anhydrojodsäure unter den Bedingungen der Sauerstoffbestimmung wurde durch Überleiten von Stickstoff und von Wasserstoff geprüft. Aus den hierbei erhaltenen Ergebnissen entfällt auf eine Analyse einer 10% Wasserstoff enthaltenden Substanz ein Sauerstoffplus von etwa 1 μg. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen unserer Praxis überein, wonach bei reinen Substanzen ohne Blindwertabzug vom Resultat korrekte Sauerstoffwerte erhalten werden.

Zwecks Erzielung einer möglichst gleichgroßen wirksamen Oberfläche des Oxydationsmittels werden jeweils Kristallkörner ein und derselben Größe verwendet, die durch zwei Siebe von 100 Maschen/cm² und 400 Maschen/cm² von den gröberen und feineren Anteilen getrennt werden.

Bei der Ingebrauchnahme von Oxydationsrohrfüllungen mit unversehrten, d. h. unzerbrochenen Kristallen wurde bisweilen die Erscheinung beschränkter Reaktionsfähigkeit mit Kohlenoxyd beobachtet. Durch mehrtägiges Erhitzen solcher Rohrfüllungen bei 150° wird völlige Aktivität erreicht; Oxydationsrohrfüllungen mit zerbrochenen Kristallen dagegen erwiesen sich in allen Fällen bei der Ingebrauchnahme als völlig aktiv.

Summary

The determination of carbon monoxide by iodine titration, especially in the presence of hydrogen, has been looked upon as unreliable. The reasons mentioned in this respect were the decomposibility of the iodine pentoxide products used and the reaction of the hydrogen with the iodine pentoxide with development of iodine. In accordance with the manufacturing temperatures of the iodine pentoxide preparations, anhydroiodic acid $HIO_3I_2O_5$ being obtained below 196° C and iodine pentoxide I_2O_5 being obtained above 196° C, some authors used anhydroiodic acid and others iodine pentoxide, without reference being made to this fact nor to the different behaviour of the two oxidants towards hydrogen.

From the results of our micro oxygen determination method described in 1940, in which in accordance with the manufacturing temperature of the oxidant at 180° C anhydroiodic acid was used, the important conclusion could be drawn that the anhydroiodic acid HI_3O_8 allows the iodometric carbon monoxide determination also in the presence of hydrogen, because this oxi-

dant, in contrast to iodine pentoxide I_2O_5 does *not* react with the hydrogen formed in the thermal decomposition of the substance with development of iodine. Working along the lines of our micro oxygen determination, in which the authors with iodine pentoxide partly obtained oxygen values which were considerably too high, shows unambiguously that iodine pentoxide in our micro oxygen determination is unsuitable for the iodometric carbon monoxide determination owing to the liberation of iodine by the hydrogen of the substance. In order to clearly describe this situation, a number of analyses of well-known substances is mentioned in which under the conditions of our method we used first anhydroiodic acid and then iodine pentoxide. According to these analyses, high oxygen values, part of which were too high by several percents, were obtained with iodine pentoxide particularly in the case of hydrogen-containing substances, while the values found with anhydroiodic acid in accordance with our micro oxygen practice were within the permissible variations. In the case of oxygen-free substances, as shown by analyses of carbazol, with the aid of anhydroiodic acid oxygen values were found of the order of 0.03 to 0.04%.

The reaction of carbon monoxide with anhydroiodic acid corresponds to the well-known iodine pentoxide reaction: $5CO + I_2O_2 = 5CO_2 + I_2$ according to the scheme: $15CO + 2HIO_3I_2O_2 = 15CO_2 + 3I_2 + H_2O$, the molar ratio $CO : I_2 = 5 : 1$, in accordance with practice, being the same in both cases. The quantitative determination of the reaction products carbon dioxide and water resulted in the ratio $CO_2 : H_2O = 15 : 1$, thus confirming the correctness of the reaction equation.

In view of the importance of the degree of purity of the anhydroiodic acid with respect to its stability at the service temperature of 118° C, a process was developed for the manufacture of very pure crystallized anhydroiodic acid by recrystallizing the commercially available iodine pentoxide products consisting of a mixture of anhydroiodic acid and iodic acid from boiling 60% nitric acid. During the manufacture, fierce daylight and access of moisture and dust should be avoided. When stored over phosphorous pentoxide and caustic alkali in a vacuum desiccator, the anhydroiodic acid does not show any change even after storage for several years. A point has been made of using only preparations which at the service temperature maintain their original purely white appearance.

The stability of the crystallized anhydroiodic acid under the conditions of the oxygen determination was examined by passing nitrogen and hydrogen over the acid. From the results thus obtained, an oxygen plus of approx. 1 μg falls on an analysis of a substance containing 10% hydrogen. This is in good accord with the results of our micro oxygen practice, in which in the case of pure substances correct oxygen values are obtained with no blank value deduction from the result.

In order to obtain an active surface of the oxidant which is always the same as far as possible, crystal grains are used of always the same size, which are separated from coarser and finer portions by two sieves of 100 and 400 meshes per sq.cm.

When oxidation tube fillings with undamaged, i. e. unbroken crystals were taken into operation, it was sometimes observed that the reactivity with carbon monoxide was limited. By heating such tube fillings at 150° C for several days, complete activity is achieved; oxidation tube fillings with broken crystals, however, have in all cases proved to be completely active when taken into operation.

Résumé

Le dosage de l'oxyde de carbone par titrage iodométrique était considéré comme incertain surtout en présence d'hydrogène. Les raisons données pour cela étaient la décomposition du pentoxyde d'iode et la réaction de l'hydrogène sur le pentoxyde d'iode avec dégagement de l'iode. Suivant les températures de fabrication des préparations de pentoxyde d'iode, où on obtient de l'acide anhydro-iodique $HJO_3J_2O_5$ à moins de 196° C et du pentoxyde d'iode J_2O_5 à des températures supérieures à 196° C, certains auteurs utilisaient de l'acide anhydroiodique, les autres du pentoxyde d'iode, sans avoir évoqué ce fait ni le comportement différent des deux oxydants vis-à-vis de l'hydrogène.

D'après les résultats de notre méthode de microdosage de l'oxygène décrite en 1940 où selon la température de fabrication de 180° C de l'oxydant on utilisa de l'acide anhydro-iodique, on pouvait en tirer la conclusion importante que l'acide anhydro-iodique HJ_3O_8 permet de doser l'oxyde de carbone iodométriquement même en présence d'hydrogène, car cet oxydant au contraire du pentoxyde d'iode ne réagit pas sur l'hydrogène résultant de la décomposition thermique de la substance en provoquant un dégagement d'iode. Des travaux ultérieurs de notre méthode de microdosage de l'oxygène, où les auteurs obtenaient avec du pentoxyde d'iode J_2O_5 des indices d'oxygène qui étaient en partie considérablement trop élevés, montrent clairement que le pentoxyde d'iode n'est pas indiqué pour le titrage iodométrique de l'oxyde de carbone dans notre microdosage de l'oxygène par suite de la libération d'iode provoquée par l'hydrogène de la substance. Pour mettre clairement les faits en évidence, nous avons fait une série d'analyses en utilisant selon les conditions de notre méthode une fois de l'acide anhydro-iodique et une autre fois du pentoxyde d'iode. D'après celles-ci, nous avons obtenu en employant du pentoxyde d'iode surtout avec des substances contenant de l'hydrogène, des indices d'oxygène en partie trop élevés de plusieurs pourcentages, alors que ceux trouvés avec l'acide anhydro-iodique selon notre pratique de microdosage de l'oxygène restent dans les limites des erreurs admises. Dans des substances dépourvues d'oxygène on trouve avec l'acide anhydro-iodique, des indices d'oxygène seulement de l'ordre de grandeur de 0,03 à 0,04% comme les exemples d'analyse avec du Carbazol en témoignent.

La réaction de l'oxyde de carbone avec l'acide anhydro-iodique se déroule d'une façon analogue à la réaction connue du pentoxyde d'iode $5CO + J_2O_5 = 5CO_2 + J_2$ d'après le schéma $15CO + 2HJO_3J_2O_5 = 15CO_2 + 3J_2 + H_2O$, où le rapport molaire $CO : J_2 = 5 : 1$ concorde exactement avec la pratique dans les deux cas. D'après le dosage quantitatif des produits de réaction, bioxyde de carbone et eau, il en est résulté comme rapport $CO_2 : H_2O = 15 : 1$, ce qui confirme l'exactitude de l'équation.

Etant donné l'importance du degré de pureté de l'acide anhydro-iodique pour sa stabilité à la température d'utilisation de 118° C, on a procédé à l'achèvement d'une méthode de fabrication d'un acide anhydro-iodique cristallisé très pur par recristallisation dans l'acide nitrique à 60% bouillant du pentoxyde d'iode commercial, composé d'acide iodique et d'acide anhydro-iodique. Il faut exclure toute lumière du jour éblouissante, toute humidité et toute poussière lors de la fabrication. L'acide anhydro-iodique conservé sur du pentoxyde de phosphore et de la potasse caustique dans un dessiccateur à vide ne montre aucun changement après une conservation de plusieurs années. Par principe, nous n'utilisons que des préparations qui conservent à la température d'emploi leur aspect d'origine blanc pur.

La stabilité de l'acide anhydro-iodique cristallisé dans les conditions de dosage de l'oxygène fut examinée au moyen d'un courant d'azote et d'hydrogène. D'après les résultats ainsi obtenus, on trouve dans une analyse d'une substance contenant 10% d'hydrogène un plus d'oxygène d'environ 0,8 μg. Ceci concorde bien exactement avec les résultats de notre pratique du microdosage de l'oxygène d'après laquelle pour des substances pures on obtient sans déduire du résultat la valeur à blanc, des indices d'oxygène corrects.

Pour obtenir une surface d'oxydant uniforme dans tous les tubes, on utilise chaque fois des grains de cristaux d'une grandeur unique et constante qui sont séparés des particules assez grosses et des particules plus fines, au moyen de deux tamis ayant respectivement 100 mailles au cm^2 et 400 mailles au cm^2.

Au moment de l'utilisation des tubes d'oxydation qu'on a remplis de cristaux intacts, c'est-à-dire non brisés, on a parfois observé le phénomène de puissance réactionnelle limitée avec l'oxyde de carbone. En chauffant durant plusieurs jours ces charges de tube à 150°C, on atteint une activité complète. Les charges de tube d'oxydation faites de cristaux brisés s'avèrent par contre dans tous les cas au moment de l'utilisation comme pleinement actives.

Literatur

[1] *V. Froboese*, Z. analyt. Chem. **54**, 1 (1915).

[2] *R. Kattwinkel*, Brennstoff-Chem. **4**, 104 (1923).

[3] *P. Gouverneur*, *M. A. Schreuders* und *P. N. Degens*, Jr., Analyt. Chim. Acta **5**, 293 (1951). *J. Holowchak* und *G. E. C. Wear*, Analyt. Chemistry **23**, 1404 (1951). *M. Dundy* und *E. Stehr*, Analyt. Chemistry **23**, 1408 (1951). *V. A. Campanile*, *J. H. Badley*, *E. D. Peters*, *E. J. Agazzi* und *F. R. Brooks*, Analyt. Chemistry **23**, 1421 (1951). *R. D. Hinkel* und *R. Raymond*, Analyt. Chemistry **25**, 470 (1953).

[4] *W. H. Jones*, Analyt. Chemistry **25**, 1449 (1953).

[5] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges., **73**, 391 (1940); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951).

[6] *J. Unterzaucher*, Analyst **77**, 584 (1952); Bull. soc. chim. France **1953**, C, 71.

[7] *E. Groschuff*, Z. anorg. Chem. **47**, 331 (1950).

[8] *E. Moles* und *A. Perez-Vitoria*, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 583 (1931).

Aus dem Institut für Medizinische Chemie der Universität, Uppsala, Schweden

Einige Ultramikromethoden in der quantitativen organischen Elementaranalyse

Von

Wolfgang J. Kirsten

Mit 6 Abbildungen

(*Eingelangt am 22. März 1955*)

Der Mangel an Substanz für die Analyse, der einst *Pregl* dazu trieb, seine quantitative organische Mikroanalyse auszuarbeiten, ist seit *Pregl* nicht geringer geworden, sondern vor allem auf den Gebieten der Medizin und Biochemie zwingt er zur Suche nach immer empfindlicheren analytischen Methoden. Im mikroanalytischen Laboratorium des Medizinisch-Chemischen Institutes in Uppsala wurden in der letzten Zeit einige neue, empfindliche Elementaranalysemethoden ausgearbeitet.

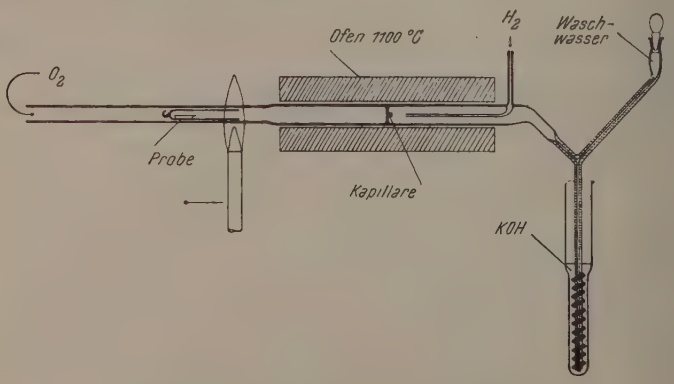


Abb. 1. Skizze des Schwefelbestimmungsapparates

Für die Schwefelbestimmung beschrieben wir vor einiger Zeit[1, 2] eine ethode, die auf trockener Verbrennung und folgender Hydrierung

des Schwefels beruht. Das Prinzip geht aus der Abb. 1 hervor. Für die Ultramikrobestimmung des gebildeten Schwefelwasserstoffes versuchten wir verschiedene kolorimetrische Methoden. Die Molybdänblau- und die Methylenblaumethode wurden nach gründlicher Prüfung als nicht genügend zuverlässig befunden. *Bethge*[3] fand jedoch vor einiger Zeit, daß

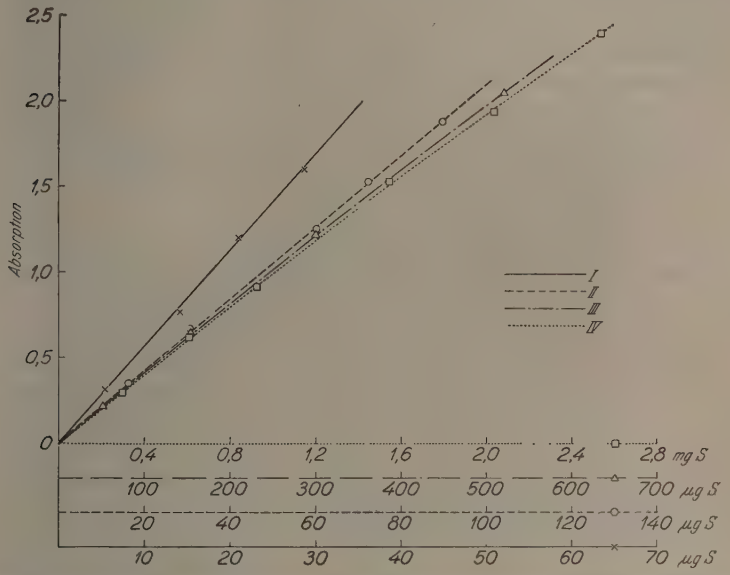


Abb. 2. Standardkurven für die kolorimetrische Schwefelbestimmungsmethode durch Jodatoxydation mit verschiedenen Verdünnungen der erhaltenen Jodlösung

Sulfid in alkalischer Lösung durch Erwärmen mit Jodat quantitativ zu Sulfat oxydiert werden kann. Dabei wird eine der Sulfidmenge entsprechende Jodatmenge zu Jodid reduziert. Nimmt man nun einen großen Überschuß an Jodat zu der Reaktion und säuert die Lösung nach der Reduktion an, so wird das reduzierte Jodid von der überschüssigen Jodsäure zu freiem Jod oxydiert. Dieses wird mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und die Jodfarbe bei 513 mµ gemessen. Praktisch geht die Bestimmung auf folgende Weise vor sich: Der Schwefelwasserstoff wird in 1 ml 10-n Natronlauge absorbiert. 2 ml 10%ige Jodsäure werden zugesetzt und die Lösung wird 10 Minuten in ein kochendes Wasserbad gestellt. Sie wird dann gekühlt, 2 ml Tetrachlorkohlenstoff werden zugesetzt und dann wird mit 3 ml 10-n Schwefelsäure angesäuert. Nun wird eine Minute lang geschüttelt. Ist die Lösung schwach rot gefärbt, so wird die Tetrachlorkohlenstofflösung in eine 5-cm-Mikroküvette pipettiert und die Farbe gemessen. Man erhält so die Standardkurve I (Abb. 2) für

5 bis 70 μg Schwefel. Erscheint die Farbe für diese Art Messung zu kräftig, so gibt man weitere 3 ml Tetrachlorkohlenstoff hinzu, schüttelt nocheinmal und kann dann die Farbe entweder in der Mikroküvette messen — man erhält so die Kurve II für 20 bis 120 μg Schwefel — oder man kann in der 1-cm-Küvette ablesen und erhält die Kurve III für 100 bis 600 μg Schwefel. Ist die Farbe auch hierfür zu stark, so gibt man weitere 15 ml Tetrachlorkohlenstoff hinzu und mißt in der 1-cm-Küvette, wobei man die Kurve IV für 0,4 bis 2,5 mg Schwefel erhält. Man braucht also bei der Einwaage nichts über den Schwefelgehalt der Probe zu wissen. Hält er sich zwischen 5 μg und 2,5 mg, so erhält man eine gute Analyse. Ein großer Vorteil der Methode ist, daß sie auf stöchiometrisch eindeutigen Reaktionen beruht. Die Reaktion verläuft nach folgender Summengleichung:

$$5\ H_2S + 8\ HJO_3 \longrightarrow 5\ H_2SO_4 + 4\ J_2 + 4\ H_2O.$$

Der Wunsch, die Empfindlichkeit der Methode zu vergrößern, führte zu der folgenden Überlegung:

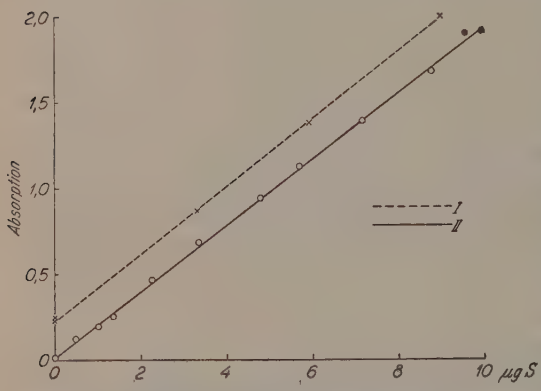


Abb. 3. Standardkurve für die hochempfindliche kolorimetrische Schwefelbestimmungsmethode durch Jodatoxydation

Kurve I: Oxydationslösung: 0,5 g Jod in 500 ml 1-n Kalilauge gelöst

Kurve II: Zu 200 ml der obigen Oxydationslösung wurden 2,3 ml einer Lösung von 1,040 Kaliumjodat in Wasser hinzugesetzt. Der Blindwert, der von den Reagenzien herrührte, wurde so auf Null herabgedrückt. Vermutlich war das verwendete Jod nicht ganz rein, oder die Umwandlung von Jod zu Jodat geht nicht absolut quantitativ vor sich, so daß beim Ansäuern nicht alles Jodid zu Jod oxydiert wird, sondern eine kleine Menge Jodid übrig bleibt und einen Blindwert ergibt, der durch Zusatz einer entsprechenden Jodatmenge zur Oxydationslösung beseitigt werden kann

Löst man freies Jod in Kalilauge, so wird es unmittelbar zu Hypojodit und Jodid disproportioniert und das Hypojodit geht rasch in Jodat und Jodid über. Säuert man die Lösung an, so reagiert das Jodat wieder mit dem Jodid zu freiem Jod. Erwärmt man eine solche alkalische Jodid-Jodat-Lösung mit Sulfid, so wird, wie oben erwähnt, eine dem Sulfid entsprechende Jodatmenge zu Jodid reduziert. Säuert man nun die Lösung an, so wird nicht mehr alles Jodid zu Jod oxydiert, sondern eine dem Sulfid entsprechende Jodidmenge bleibt in Lösung. Vertreibt man das freigewordene Jod durch Hindurchblasen eines warmen Pentangasstromes, so kann man danach das übriggebliebene Jodid durch Zusatz von Jodat zu Jod oxydieren und, wie oben

beschrieben, mit Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln und kolorimetrieren. Die Reaktion läßt sich jetzt also wie folgt summieren:

$$H_2S + 4\,J_2 + 4\,H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 8\,HJ.$$

Man erhält somit eine bedeutend größere Empfindlichkeit als nach der vorher beschriebenen Methode. Abb. 3 zeigt eine Standardkurve, die mit dieser Methode erhalten wurde. Diese ist relativ einfach, genau und zuverlässig und erlaubt die Bestimmung von 0,5 μg Schwefel mit zufriedenstellender Genauigkeit. Leider erreicht sie noch nicht die Empfindlichkeit der Methylenblaumethode. Eine Standardkurve, die mit unserem Apparat mit der Methylenblaumethode erhalten wurde, zeigt Abb. 4. Leider verändert sich die Lage der Methylenblaukurve von Tag zu Tag mit Änderung der äußeren Umstände, so daß die Methode für genaue Bestimmungen nicht zuverlässig genug ist.

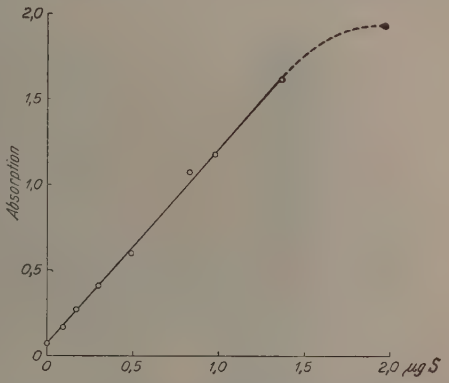


Abb. 4. Standardkurve für kolorimetrische Schwefelbestimmung erhalten mit der Methylenblaumethode. Eingewogen wurde eine Lösung von dimerem Dithioacetylaceton in schwefelfreiem Paraffinöl

Die Verbrennungs-Hydrierungsmethode ist auch für die Ultramikrobestimmung von Halogenen geeignet[4]. Die Versuche in dieser Richtung befinden sich jedoch noch im Anfangsstadium.

Vor einiger Zeit veröffentlichten wir eine Dumas-Stickstoffbestimmungsmethode, die sich durch Einfachheit und große Genauigkeit auszeichnete[5]. Zusammen mit *B. Grunbaum* versuchten wir, diese Methode für Ultramikrobestimmungen zu benützen. Wir arbeiteten zunächst mit dem gleichen, nur etwas kleineren Apparat, wie für die beschriebene Halbmikromethode. Es zeigte sich bald, daß das verwendete Hahnfett (Silikonfett) Stickstoff adsorbierte und nach und nach wieder abgab, was zu hohen Blindwerten und tiefen Resultaten führte. Der ganze Apparat wurde deshalb so umkonstruiert, daß alle störenden Schliffe vermieden wurden. Der Apparat ist in Abb. 5 dargestellt. Das Verbrennungsrohr ist aus Quarz und so verlängert, daß es direkt unter dem Quecksilber in das Azotometerrohr mündet. Der Schliff, durch den die Substanz eingeführt wird, ist mit einer Kapillare versehen, durch die ständig Kohlendioxyd ausströmt, so daß eventueller Stickstoff, der vom Hahnfett adsorbiert wurde, nicht in das Azotometer gelangen kann,

sondern nach hinten ausgeblasen wird. Es werden zwei Azotometer benützt, die nach jeder Analyse so verstellt werden, daß das Verbrennungsrohr einmal in das eine und bei der nächsten Analyse in das andere Azotometer mündet. Mit speziell behandeltem Kohlendioxyd ist der Blindwert

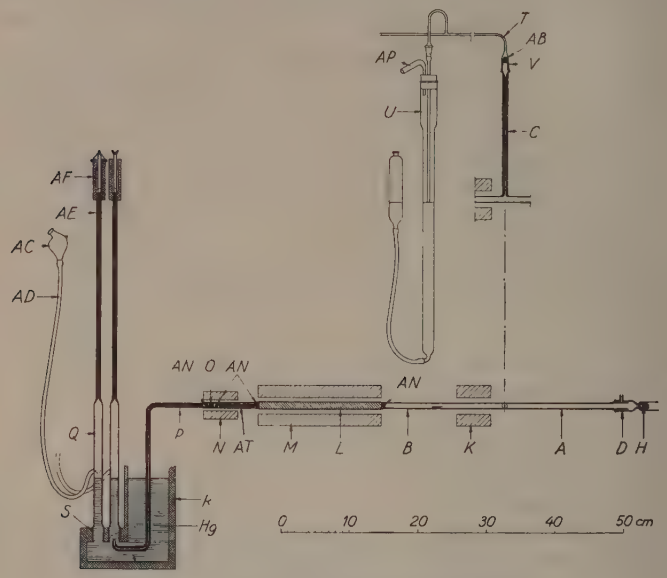


Abb. 5. Ultramikro-Stickstoffbestimmungsapparat

A = Teil des Verbrennungsrohres für Rückwärtsspülung
B = Teil des Verbrennungsrohres, in dem die Substanz vergast wird
C = Seitenrohr, durch das das Kohlendioxyd einströmt
D = Schliff, durch den die Substanz eingeführt wird
H = Kapillare, durch die während der Verbrennung Kohlendioxyd ausströmt
K = Beweglicher Ofen, 1050° C
L = Teil des Verbrennungsrohres mit Nickeloxydfüllung
M = Langofen, 1000° C
N = Wärmofen, ca. 130° C
O = Hopcalitefüllung
P = Quarzkapillare
Q = Azotometerrohr, weiter Teil
R = Azotometerfuß aus durchsichtigem Plastikmaterial, mit Quecksilber gefüllt
S = Schliffe im Azotometerfuß
T = Quarzstab, der das Verbrennungsrohr ausfüllt
U = T-Rohrdruckregler, mit Quecksilber gefüllt
V = Schliff Metall-Quarz, mit Silikonfett geschmiert
AB = Kapillare, mit Gummi im Schliffe *V* gehalten
AC = Niveaugefäß für das Azotometer
AD = Polyäthylenschlauch, 3 mm Durchmesser
AE = Geeichte Meßkapillare. Das obere Ende der Kapillare ist plan geschliffen; es wird mit einem Gummistopfen geschlossen, der auf den Schliff gepreßt wird. Der Gummistopfen ist in ein Glasrohr eingekittet, das sich im Trichter *AF* befindet
AF = Trichter des Azotometers aus durchsichtigem Plastikmaterial

auch mit dem Ultramikroazotometer nicht meßbar. Die Einwaage beträgt 0,1 bis 0,2 mg Substanz. In einer Serie von 22 Analysen 7 reiner Substanzen verschiedener Zusammensetzung wurde eine mittlere Ab-

weichung σ von 0,22% erhalten. Ein Analytiker kann in einem siebenstündigen Arbeitstag bequem 10 Analysen ausführen, einschließlich Wägungen und Berechnung der Resultate.

Für die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in kleinen Mengen organischer Substanz beschritten wir einen neuen Weg[6]. Die Substanz wird zusammen mit einem Stück metallischen Kupfers in ein dünnes Quarzrohr eingewogen. Das Rohr wird nach der Füllung mit reinem Sauerstoff zugeschmolzen. Nun wird es geglüht, wobei die Substanz im Sauerstoff verbrennt, und der Überschuß an Sauerstoff mit dem Kupfer reagiert. Nach der Verbrennung sind also Wasser, Stickstoff und Kohlendioxyd die einzigen gasförmigen Stoffe im Rohre. Dieses wird nun in einem evakuierten Glasapparat (Abb. 6) über Quecksilber zerbrochen. Der Gasdruck wird auf ungefähr 10 mm Quecksilber eingestellt und gemessen; außerdem mißt man das Gasvolumen (Volumen I). Dann wird der Gasdruck auf Barometerdruck erhöht und das Volumen neuerlich gemessen (Volumen II). Dann wird etwas Kaliumhydroxydlösung in den Apparat gesaugt und das Volumen abermals bei Atmosphärendruck gemessen (Volumen III). III entspricht dem Stickstoff, II Kohlendioxyd plus Stickstoff und I Wasserdampf plus Kohlendioxyd plus Stickstoff. Aus diesen Werten können Wasserstoffgehalt, Kohlenstoffgehalt und Stickstoffgehalt der Substanz leicht berechnet werden.

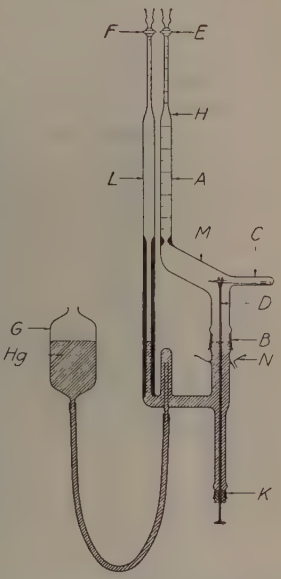


Abb. 6. Apparat für die gasvolumetrische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

A = Geeichtes Meßrohr
B = Glasschliff
C = Seitenrohr m. Verbrennungsrohr
D = Gabel aus Glas zum Zerbrechen des Verbrennungsrohres
E und *F* = Vakuumhähne
G = Niveaugefäß, mit Quecksilber gefüllt
H = Übergangsstelle des weiten Meßrohres in ein schmales
K = Gummistopfen, mit Krönigs-Glaskitt in Glasschliff gekittet; innere Bohrung mit Silikonfett geschmiert
L = Vergleichsrohr
M = Expansionsgefäß
N = Trichter zum Auffangen von Quecksilbertropfen

Der erste Apparat, den wir benützten, war für Substanzmengen von 0,1 bis 0,2 mg Substanz berechnet. Da man bei Anwendung einer Mikrowaage mit Wägefehlern bis zu 4 μg rechnen muß, waren Fehler von $\pm 2\%$ des Kohlenstoffgehaltes zu erwarten. Unsere Analysen bestätigten dies. Um die Methode genauer studieren zu können, bauten wir, da vorläufig noch keine genauere Waage zur Verfügung stand, einen größeren Apparat, der für Einwaagen von 0,5 bis 1,0 mg Substanz berechnet ist. Um nicht unnötig große Quarz-

röhren für die Einwaage zu benötigen, benützten wir Kupferoxyd an Stelle des Kupfers im Verbrennungsrohr. Das Kupferoxyd wird bei der Verbrennung teilweise reduziert, was zu dem gleichen Ergebnis führt wie die Benützung eines Überschusses von Sauerstoff neben metallischem Kupfer. Die Arbeiten mit diesem Apparat sind noch nicht abgeschlossen, aber wir können mitteilen, daß die Genauigkeit der Analysen der der entsprechenden Mikromethoden mit 3 bis 5 mg Einwaage voll ebenbürtig zu sein scheint.

Wir haben Versuche begonnen, die Gase im Verbrennungsrohr mit dem Massenspektrometer zu bestimmen. Setzt man der Substanz ein Isotop als inneren Standard hinzu, so eröffnet dies die Möglichkeit, in einer Einwaage von weniger als einem Milligramm Substanz nicht nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, sondern auch alle Isotope dieser Elemente quantitativ zu bestimmen.

Zusammenfassung

Ultramikromethoden für die Bestimmung von Schwefel, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff werden kurz beschrieben.

Summary

A short description of ultramicromethods for the determination of sulphur, nitrogen, carbon and hydrogen is given.

Résumé

On décrit brièvement des ultramicrométhodes de dosage du soufre, de l'azote, du carbone et de l'hydrogène.

Literatur

[1] *W. J. Kirsten*, Mikrochem. **35**, 174 (1950).
[2] *W. J. Kirsten*, Analyt. Chemistry **25**, 74 (1953).
[3] *P. O. Bethge*, Analyt. Chim. Acta **10**, 310 (1954).
[4] *W. J. Kirsten*, Mikrochem. **40**, 170 (1952).
[5] *W. J. Kirsten* und *B. W. Grunbaum*, Analyt. Chemistry **27**, 1806 (1955).
[6] *W. J. Kirsten*, Analyt. Chemistry **26**, 1097 (1954).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Mikrobestimmung des Fluors in organischen Substanzen

Von

Gerald Kainz und **Ferdinand Schöller**

(Eingelangt am 31. März 1955)

In jüngster Zeit ist die Bedeutung organischer Fluorsubstanzen sowohl in wissenschaftlicher, ganz besonders aber in technischer Hinsicht gestiegen. Damit wurde eine exakte, serienmäßig ausführbare Analyse solcher Verbindungen ein Gebot der Notwendigkeit. Zunächst wurde, zum Teil bedingt durch das große technische Interesse, die Entwicklung von Makroverfahren bevorzugt. Man kann heute sagen, daß bereits einige ganz ausgezeichnete Makromethoden vorliegen (vgl. z. B. *Elving*[1], *Kimball*[2], *Gilbert*[3]).

Hingegen ist die Entwicklung geeigneter Mikroverfahren noch sehr im Fluß. Hauptsächlich liegt dies daran, daß die bei den Makroverfahren bewährten Methoden im Mikromaßstab schlecht anwendbar sind (vgl. *Belcher*[4]). So versagt z. B. die Fällung als Bleichlorfluorid. Titrimetrisch läßt sich Fluorid zwar in Mikromengen bestimmen, doch sind hierfür reine Fluoridlösungen Voraussetzung. In Verbindung mit einer Aufschlußmethode ist die Titration jedoch durch große Neutralsalzmengen oder wegen zu großer Verdünnung beeinträchtigt. Man hat versucht, die Störung durch Neutralsalze zu umgehen, indem man mit salzhältigen Vergleichslösungen arbeitete[4]. Weiters wurde versucht, das Fluorid durch Destillation abzutrennen. Diese Methodik ist aber zeitraubend, zumal große Volumina abdestilliert und wieder eingeengt werden müssen*.

Einen erfolgreicheren Weg schlug *Bürger*[6] ein, indem er statt einer visuellen Titration eine kolorimetrische Methode (nach *Steiger*[7]) anwendete.

* Eine Abtrennung durch Destillation wäre sonst nur bei fluorhältigen metallorganischen Verbindungen nötig, deren Metallkomponente mit Fluorid ein schwer lösliches oder komplexes Salz bildet: so z. B. Ca, Al, Fe, Zr, seltene Erden (vgl. *Willard*[5]).

Bürger mißt die Ausbleichung der Peroxytitansäure durch Fluorid und kann damit 0,05 bis 1,2 mg Fluorid direkt in der Aufschlußlösung bestimmen. Eine ausgezeichnete Lösung haben auch *Willard* und *Horton*[8] vorgeschlagen; sie ermitteln den Endpunkt nach photofluorometrischen Messungen durch graphische Extrapolation.

Obwohl diese beiden Verfahren[6, 8] recht gut sind, so erfordern sie doch einen gewissen apparativen Aufwand. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns daher die Aufgabe gestellt, auch ohne diesen Aufwand eine einfache und schnelle Fluorbestimmung auszuarbeiten.

Zur Lösung dieser Aufgabe schien uns folgender Arbeitsgang zweckmäßig: Aufschluß der organischen Substanz mit Kalium, Entfernung aller die Titration störenden Beimengungen und maßanalytische Bestimmung des Fluorids in der Aufschlußlösung mit Thoriumnitrat.

Aufschluß

Bekanntlich ist die quantitative Zerstörung organischer Fluorsubstanzen ziemlich schwierig, zumal die Trennungsenergie für die C-F-Bindung sehr hoch liegt*. Hierzu kommt noch, daß die organischen Fluorsubstanzen tiefere Schmelz- und Siedepunkte als die übrigen Halogensubstanzen aufweisen und sich daher eher ihrer Zerstörung entziehen.

Wie *Zinneke*[10] bei der Analyse organischer Fluorsubstanzen im Makromaßstab gezeigt hat, stellt der Kaliumaufschluß die zur Zeit beste und verläßlichste Aufschlußmethode dar. Es war daher naheliegend, auch im Mikromaßstab Kalium zu verwenden, zumal sich der Kaliumaufschluß bei der Analyse der übrigen organischen Halogenverbindungen (vgl. *Kainz*[11]) bestens bewährt hatte. Während beim Makroverfahren (vgl. *Kimball*[2], *Gilbert*[3]) und beim Mikroverfahren (vgl. *Belcher*[4]) eine Nickelbombe, die eine Stunde auf 600° erhitzt werden muß, erforderlich ist, haben wir es vorgezogen, im geschlossenen Glasröhrchen (nach *Bürger*[12], *Zimmermann*[13]) zu arbeiten. Dadurch konnte die Aufschlußzeit von einer Stunde auf drei Minuten verkürzt werden. Es gelang auf diese Weise, auch als besonders schwierig aufschließbar geltende Substanzen (z. B. Benzotrifluorid) quantitativ zu zerstören. Hinderlich war anfangs, daß gewisse Glassorten einen Fluoridblindwert verursachten, doch gelang es uns, diesen Blindwert durch Auskochen der Röhrchen mit Salzsäure gänzlich zu beseitigen.

Aufarbeitung des Aufschlusses

Wie bereits eingangs erwähnt, beeinträchtigen (vom Aufschluß herrührende) große Neutralsalzmengen die visuelle Erkennbarkeit des

* Zum Vergleich seien die Trennungsarbeiten für die Halogen-Kohlenstoff-Bindungen angeführt[9]: C-F: 114 Cal, C-Cl: 72 Cal, C-Br: 59 Cal, C-J: 45 Cal.

Titrationsendpunktes. Außerdem verschieben Neutralsalze den Endpunkt der Fluoridtitration. Ferner stört nach *Belcher*[4] das beim Aufschluß schwefel- oder stickstoffhältiger Substanzen gebildete Sulfid bzw. Cyanid.

Eine exakte Möglichkeit zur Entfernung dieser Störungen besteht im Abdestillieren des Fluorids aus perchlorsaurer Lösung. Hierzu sind jedoch mindestens 50 bis 100 ml Destillat erforderlich, das vor der Titration wieder eingeengt werden muß (vgl. *Willard*[5]). Es gelang uns nun, einen einfacheren Weg zu finden.

Die Störung durch Neutralsalze läßt sich wesentlich vermindern, wenn man zum Aufschluß eine geringe Menge Kalium nimmt. Wir konnten zeigen, daß schon 0,05 bis 0,06 g Kalium zum quantitativen Aufschluß der organischen Substanz genügen. Der bei dieser Kaliummenge auftretende Titrationsfehler ist gering und läßt sich experimentell umgehen, indem man die Titerstellung in Gegenwart der gleichen Menge Kaliumsalz, wie sie nach dem Aufschluß vorhanden ist, durchführt.

Bezüglich des Cyanids und Sulfids stellten wir — im Gegensatz zu *Belcher*[4] — fest, daß diese im Ausmaße, wie sie beim Aufschluß entstehen, nicht stören. Dadurch erübrigt sich deren Wegkochen aus angesäuerter Lösung, das zu Fluoridverlusten führt.

Die Aufarbeitung des Aufschlusses ist daher sehr einfach: nach Zerstörung des Kaliums wird die Aufschlußkohle durch Filtration entfernt; dann kann sofort titriert werden.

Titration

Für die Fluoridtitration sind zahlreiche Verfahren vorgeschlagen worden, um den an sich nicht besonders scharfen Farbumschlag beim Endpunkt der Titration besser feststellen zu können (vgl. die ausgezeichneten Übersichten bei *Geyer*[14], *Rinck*[15]). Von allen maßanalytischen Bestimmungen mit visueller Erkennung des Umschlagpunktes schien uns die Thoriumnitrattitration (mit Alizarinrot S als Indikator) am besten geeignet. Hierbei hat sich der von *Ballczo*[16] vorgeschlagene Zusatz von Methylenblau gut bewährt, der ähnlich dem bereits bekannten Tashiroindikator[17] wirkt. Eine weitere Verbesserung des Farbumschlages erzielten wir, indem wir statt Methylenblau Wasserblau oder Chinablau (hergestellt von BASF) verwendeten. Als besonders wesentlich erachten wir ferner eine stets genau reproduzierbare p_H-Einstellung, die man bisher oft nur durch Säurezusatz vornahm. Wir verwenden eine Glycin-Perchlorsäure-Puffer-Lösung ($p_H = 3{,}3$).

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß man Fluor in organischen Substanzen analog den anderen Halogenverbindungen relativ rasch und einfach mittels Kaliumaufschlusses bestimmen kann.

Apparatives

Aufschlußröhrchen: wie bereits früher[11] beschrieben.

Filtriervorrichtung: besteht aus Heberrohr mit *Pregl*schem Filterröhrchen und Absaugeprouvette[18].

Reagenzien

Kalium: aufbewahrt in Petroläther; zur Bestimmung wird ein Stück von $3 \times 3 \times 3$ mm verwendet.

Perchlorsäure: 10%ige Lösung; Tropfpipette.

Alizarinrot S: 0,05%ige wäßrige Lösung; Meßpipette.

Wasserblau oder *Chinablau:* 0,01%ige wäßrige Lösung; Meßpipette.

Thoriumnitrat: 0,02-n Lösung; automatische Mikrobürette.

Pufferlösung: 6,7 g Glycin, 11 g Natriumperchlorat und 11 ml 1-n Perchlorsäure, aufgefüllt mit Wasser ad 100 ml; Meßpipette.

Durchführung der Bestimmung

Kaliumaufschluß: Etwa 3 bis 4 mg der organischen Fluorsubstanz werden in einem Wägeröhrchen, Flüssigkeiten in einer Kapillare eingewogen. Die Substanz wird in das Aufschlußröhrchen gebracht und, wie bereits früher beschrieben[11], mit Kalium (50 bis 60 mg) aufgeschlossen.

Aufarbeitung des Aufschlusses: Das Aufschlußröhrchen wird an der Spitze aufgebrochen und oberhalb des Kaliumringes entzweigeschnitten. Das Stück mit der Aufschlußmasse bricht man (nach Anritzen) über einem trockenen 100-ml-Erlenmeyerkolben in zwei Teile und läßt diese in das Kölbchen gleiten. Die Zerstörung des Kaliums erfolgt mit 2 ml Methanol. Nachdem die Hauptreaktion abgeklungen ist, setzt man unter Umschütteln in kleinen Portionen etwa 5 ml Wasser zu. Nun wird von der Aufschlußkohle abfiltriert und viermal mit je 2,5 ml kochendem Wasser nachgewaschen. Als Filterschicht dient Watte/Zellulosepulver oder Watte allein. Das Filtrationsvolumen beträgt 15 bis maximal 20 ml.

Nach Abkühlung werden 0,5 ml Alizarin-Indikatorlösung zugesetzt und mit 10%iger Perchlorsäure neutralisiert (Umschlag von Rot auf Gelb). Sodann gibt man noch 2 ml Pufferlösung zu.

Titration: Zunächst wird eine Lösung von Wasserblau oder Chinablau bis zur Grünfärbung zugesetzt (ca. 0,2 ml). Die Titration erfolgt mit 0,02-n Thoriumnitratlösung gegen eine Vergleichslösung. Diese stellt man sich so her, daß man z. B. 20 ml Wasser mit Indikator und Puffer versetzt (wie oben) und bis zum erkennbaren Farbumschlag (rot-violett) mit Thoriumnitrat titriert. Die Titerstellung des Thoriumnitrats wird mit Natriumfluorid, das nach *Willard*[5] gereinigt wurde, unter Zusatz von 0,15 g Kaliumnitrat durchgeführt.

Dauer der Bestimmung in Serie: 15 bis 20 Minuten. Fehlergrenze: $\pm$ 0,4%.

An dieser Stelle möchten wir nochmals den Farbwerken Hoechst, Frankfurt am Main, insbesondere Herrn Prokurist Dr. *Scherer*, für die

wertvolle Unterstützung dieser Arbeit durch Überlassung von Testsubstanzen ergebenst danken.

Zusammenfassung

Es wurde ein Mikroverfahren zur Bestimmung von organisch gebundenem Fluor ausgearbeitet. Die Substanz wird mit Kalium im Glasröhrchen aufgeschlossen. Die Röhrchen werden vorher durch Auskochen mit Salzsäure blindwertfrei gemacht. Die Titration des Fluoridions kann durch geeignete Maßnahmen direkt in der Aufschlußlösung erfolgen, so daß die zeitraubende Abdestillation des Fluorids erspart wird. Die Titration selbst wird in bekannter Weise mittels Thoriumnitrat durchgeführt. Als Indikatoren dienen Alizarinrot S, dem Wasserblau oder Chinablau zugesetzt ist. Zur p_H-Einstellung dient ein Glycin-Perchlorsäure-Puffer.

Summary

A method was developed for the determination of organically bound fluorine. The sample is decomposed by heating with potassium in a small glass tube. The tubes are treated ahead of time with hot hydrochloric acid to render them blank-free. The titration of the fluoride ion can be conducted directly in the decomposition solution if proper precautions are taken. The time-consuming distilling off of the fluoride is thus avoided. The titration itself is made in the usual manner by thorium nitrate. The indicator is alizarin red S, to which is added water blue or China blue. A glycerol-perchloric acid buffer is used to adjust the p_H.

Résumé

Mise au point d'un procédé de microdosage du fluor dans les composés organiques. La substance est attaquée par le potassium dans de petits tubes de verre. Ceux-ci sont préalablement traités dans l'acide chlorhydrique bouillant pour éviter toute correction d'essai à blanc. Le titrage de l'ion fluorure peut être exécuté directement dans la solution provenant de l'attaque sous réserve de respecter des conditions appropriées; on évite ainsi la longue séparation du fluorure par distillation. Le titrage proprement dit est effectué de la façon habituelle à l'aide de nitrate de thorium en présence d'un indicateur constitué par du rouge d'alizarine S auquel on a ajouté du bleu soluble („Wasserblau" ou „Chinablau"). On opère à p_H constant à l'aide du tampon glycocolle — acide perchlorique.

Diskussion

H. *H. Wagner* (Basel): Haben Sie auch versucht, mit Magnesium aufzuschließen?

H. *G. Kainz:* Nein; denn ich glaube, für Magnesium dürften doch noch etwas energischere Reaktionsbedingungen erforderlich sein als für Kalium. Denn Kalium ist ja leichter löslich, sozusagen leichter verteilbar. Aber ich glaube nicht, daß grundsätzlich etwas im Wege steht, den Aufschluß auch mit Magnesium durchzuführen.

H. *H. Götte* (Mainz): Bis zu welchen Mengen herunter kann man solche Aufschlüsse durchführen?

H. *G. Kainz:* Für die normale Serienbestimmung im Mikromaßstab wägen

wir etwa 3 bis 4 mg ein. Die geringste von uns erprobte Einwaage waren 2 mg.

H. *H. Götte:* In welcher Lösungsmittelmenge wird der Aufschluß gelöst?

H. *G. Kainz:* Man setzt 2 ml Methanol und dann etwa 5 ml Wasser zu.

Mr. *R. Belcher* (Birmingham): I should like to offer some suggestions for Dr. *Kainz*' consideration. The thorium nitrate titration gives trouble because the reaction is neither stoicheiometric nor even proportional and thus direct titration methods cannot give exact results. Either a standard titration curve or a comparison backtitration should be used.

It is true that with some compounds the amount of cyanide formed during the fusion is negligible but with many others the cyanide must be removed. If the heating in acid is done carefully, there is no loss of hydrofluoric acid. Indeed, some analytical processes require the boiling of the acid solution for several minutes.

Finally, I would point out that many of the earlier workers on organic fluorine chemistry analysed only a limited number of samples. For example, *Elving* and *Ligett* said potassium fusion at 400° C for 30 minutes was sufficient for decomposition, but many of the compounds we encounter decompose but slightly at 400° C. Dr. *Kainz* says he decomposed even benzotrifluoride in 3 minutes; benzotrifluoride is comparatively easy to break down. I think he should be careful in stating that short-cut methods serve for all types of organic compounds. In our own case, where we have many different compounds often difficult to decompose, we find that a long time of fusion is necessary for complete break-down of the compounds. As it is difficult to know the ease of decomposition of a compound without actual tests, it is better to have a standard time of heating for all compounds.

H. *G. Kainz:* Bezüglich des Wegkochens von Cyanid und Sulfid aus saurer Lösung können wir nicht nur auf die eigenen Versuche verweisen, sondern auch darauf, daß von anderer Seite unsere Angaben bestätigt wurden. Kocht man saure Fluoridlösungen auf, so treten beträchtliche Fluoridverluste auf. Da aber Cyanid und Sulfid — wenigstens bei definierten Substanzen im Mikromaßstab — nicht stören, erübrigt sich das Wegkochen.

Beim Aufschluß im Glasröhrchen lassen sich Temperaturen von etwa 650° C erreichen. Hingegen scheint es mir fraglich, ob eine Nickelbombe dicht bleibt, wenn man darin organische Substanz eine volle Stunde auf 600 bis 700° C erhitzt.

Literatur

[1] *P. J. Elving* und *W. B. Ligett*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 449 (1942).

[2] *R. H. Kimball* und *L. E. Tufts*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **19**, 150 (1947).

[3] *M. J. Gilbert* und *J. H. Saylor*, Analyt. Chemistry **22**, 196 (1950).

[4] *R. Belcher, E. F. Caldas, S. J. Clark* und *A. Macdonald*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 283.

[5] *H. H. Willard* und *O. B. Winter*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **5**, 7 (1933).

[6] *K. Bürger*, Angew. Chem. **66**, 448 (1954).

[7] *G. Steiger*, J. Amer. Chem. Soc. **30**, 219 (1908); vgl. auch *H. J. Hill* und *A. Reynolds*, Analyt. Chemistry **22**, 448 (1950).

[8] *H. H. Willard* und *Ch. A. Horton*, Analyt. Chemistry **22**, 1194 (1950)

[9] *G. Schiemann*, Die organischen Fluorverbindungen, 1. Aufl. Darmstadt: Steinkopff. 1951. S. 2.
[10] *F. Zinneke*, in „Methoden der organischen Chemie" *(Houben-Weyl)*, 4. Aufl., 2. Band (Analytische Methoden). Stuttgart: G. Thieme. 1953. S. 219.
[11] *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 466 (1950); **38**, 124 (1951); **39**, 1 (1952).
[12] *K. Bürger*, Z. angew. Chem. **54**, 479 (1941).
[13] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946).
[14] *R. Geyer*, Z. anorg. Chem. **252**, 42 (1944).
[15] *E. Rinck*, Bull. soc. chim. France **1948**, 305.
[16] *H. Ballczo*, Österr. Chem.-Ztg. **50**, 146 (1949); siehe auch Mikrochem. **38**, 237 (1951).
[17] *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse, 2. Teil. Berlin: I. Springer. 1931. S. 64.
[18] *G. Kainz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 119.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Über die Verwendung von Kupfer bei der Mikro-C-H-Bestimmung

Von

Gerald Kainz, Albert Resch und **Ferdinand Schöller**

Mit 4 Abbildungen

(Eingelangt am 28. März 1955)

Bei der Verbrennung stickstoffhältiger organischer Substanzen entstehen bekanntlich Stickoxyde, deren Beseitigung unerläßlich ist. *Pregl* hat hierfür das von *Kopfer*[1] empfohlene Bleidioxyd verwendet. Wie jedoch von mehreren Autoren[2–4] aufgezeigt wurde, stellt Bleidioxyd den empfindlichsten Teil der Rohrfüllung dar, der am ehesten Störungen verursacht. Auf eine genaue Erörterung der Störungen kann verzichtet werden, da darüber ausführliche Darstellungen (z. B. *Roth*[5]) vorliegen.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, das Bleidioxyd durch andere, Stickoxyde bindende oder zerlegende Mittel zu ersetzen[6]. Eines der besten Mittel zur Zerlegung der Stickoxyde ist wohl das von *Lindner*[7] für die Mikro-C-H-Analyse vorgeschlagene Kupfer: es reduziert zuverlässig die bei der Verbrennung auftretenden Stickoxyde, wirkt kaum auf die Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxyd ein und verzögert deren Ableitung aus der Rohrfüllung in keiner Weise.

Trotz dieser anerkannt guten Eigenschaften war es bis vor kurzem unmöglich, Kupfer für Serienbestimmungen zu verwenden, da es bereits nach wenigen Bestimmungen durch den Sauerstoff des Verbrennungsgases gänzlich oxydiert war und in diesem Zustande Stickoxyde natürlich nicht mehr reduzierte.

Nunmehr ist es gelungen, die Mikro-C-H-Bestimmung so zu gestalten und auszubauen, daß man Kupfer zumindest für eine Tagesserie von 10 bis 12 Analysen verwenden kann, bevor es neuerlich regeneriert werden muß. Es sind dies die C-Bestimmung nach *Wurzschmitt*[8], die titrimetrische C-H-Bestimmung nach *Unterzaucher*[9] und die gravimetrische C-H-Be-

stimmung nach *Kainz*[10]. In späterer Folge haben noch *Backeberg*[11] sowie *Mangeney*[12] mit Kupfer gearbeitet.

Obwohl sich unser Verfahren[10] im jahrelangen Gebrauch bewährte, haben wir uns bemüht, es apparativ noch einfacher zu gestalten. Ein weiteres Ziel war die Herstellung einer noch aktiveren Kupferschicht. Hierüber seien nun weitere Einzelheiten mitgeteilt.

Bekanntlich spielen sich im Verbrennungsrohr zwei wichtige Vorgänge ab: einerseits die Oxydation der organischen Substanz durch Sauerstoff oder Kupferoxyd, andererseits die Reduktion der Stickoxyde durch elementares Kupfer.

Der Verbrennungsvorgang

Zur Schonung der Kupferschicht muß der Verbrennungsvorgang so abgestimmt sein, daß organische Substanz mit einem Minimum an Sauerstoff zuverlässig oxydiert wird. Wie wir bereits früher[10] zeigen konnten, ist ein Zusatz von 15 bis 20 ml Sauerstoff zu einem inerten Gas wie Stickstoff vollkommen ausreichend, um jede organische Substanz in Verbindung mit einer Kupferoxyd-Bleichromat-Rohrfüllung quantitativ zu verbrennen. *Unterzaucher*[13] kommt bei seiner Stickstoffbestimmung (Kohlendioxyd als Treibgas, dem etwas Sauerstoff zugemischt ist) zu dem Ergebnis, daß sogar eine geringere Sauerstoffmenge (4 ml pro Bestimmung) genügt.

Im Laufe unserer Untersuchungen mit Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen ergaben sich interessante Einzelheiten über den Verbrennungsvorgang, die sich bisher bei ausschließlicher Verwendung von Sauerstoff der Beobachtung entzogen haben. Sie zeigen uns, welche Faktoren für die quantitative Oxdation der Analysenprobe maßgeblich sind.

Bekanntlich verflüchtigen sich viele organische Substanzen zu Beginn der Verbrennung, andere wieder zersetzen sich in einen flüchtigen Anteil und in einen teerartigen Rückstand. Die *flüchtigen Anteile* gelangen zur Kupferoxydschicht und werden dort vom *Sauerstoff des Kupferoxyds* oxydiert, wobei in der (schwarzen) Kupferoxydschicht vorübergehend ein (roter) Kupferring auftritt. Interessant ist, daß diese Reduktionsringe je nach Substanz an verschiedener Stelle liegen. Dies dürfte einerseits von der Flüchtigkeit und Stabilität der organischen Substanz, andererseits von der Temperatur der Kupferoxydschicht abhängen.

Wie aus Abb. 1a ersichtlich ist, gibt es Substanzen, deren Oxydation bei 500° so spät erfolgt, daß der Reduktionsring beim Ende der Kupferoxydschicht liegt; somit können flüchtige Anteile unzersetzt durchgehen*.

* Die Länge der Kupferoxydschicht betrug bei diesen Versuchen 9 cm.

Erhöht man hingegen die Temperatur des Verbrennungsrohres (Abb. 1b). so befinden sich die Reduktionsringe mehr zu Anfang der Kupferoxydschicht und eine quantitative Oxydation scheint gewährleistet. Die Oxydation der flüchtigen Bestandteile ist allerdings erst beendet, wenn der Reduktionsring durch nachfolgenden Sauerstoff wieder aufoxydiert ist; am reduzierten Kupfer haften nämlich oft organische Krackprodukte, die ebenfalls oxydiert werden müssen*.

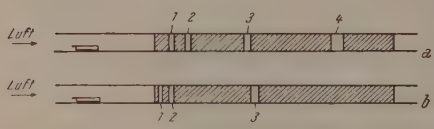


Abb. 1. *a:* Lage der Cu-Ringe verschiedener Substanzen in der CuO-Schicht bei 500°. *(1):* Anissäure, *(2):* Benzoesäure, *(3):* Perylen, *(4):* Fluorbenzol. *b:* Lage der Cu-Ringe von Benzoesäure in der CuO-Schicht bei verschiedenen Temperaturen. *(1):* bei 750°, *(2):* bei 650°, *(3):* bei 400°

Wie bereits erwähnt, treten bei vielen Substanzen vorübergehend auch *teerartige Rückstände* auf. Diese erstrecken sich vom Platinschiffchen bis zur Kupferoxydschicht. Ihre Oxydation muß durch den *Sauerstoff des Verbrennungsgases* erfolgen. Wir fanden, daß hierfür nicht nur die Sauerstoffkonzentration, sondern vor allem die Temperatur der Öfen maßgebend ist. Die kritische Zone der Verbrennung reicht, ausgehend vom Platinschiffchen, bis etwa 3 bis 4 cm in die Zone des Langbrenners. Bei vielen elektrischen Öfen fällt die Temperatur gerade in diesem Bereich ziemlich stark ab, insbesondere beim Übergang Kurzbrenner—Langbrenner (vgl. Abb. 2). Daher ist dort die größte Gefahr zum Verbleib schwer verbrennbarer Rückstände gegeben.

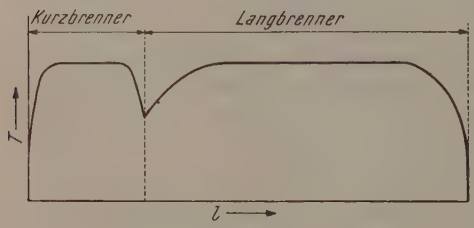


Abb. 2. Schlechte Ofencharakteristik

Zweifellos ist diese Gefahr bei Gasbeheizung, wie sie z. B. *Pregl* verwendet, wesentlich geringer. Wenn daher von manchen Autoren behauptet wird, die *Pregl*sche C-H-Bestimmung ergäbe manchmal zu tiefe Resultate, so ist dies oft auf den Umstand zurückzuführen, daß eine elektrische Beheizung mit schlechter Ofencharakteristik verwendet wurde.

---

* Durch diese Beobachtung erklärt sich auch die von anderen Autoren gemachte Feststellung, daß die *Pregl*sche *Stickstoff*bestimmung bei schwer verbrennbaren Substanzen manchmal zu tiefe Resultate gibt. Als Ursache führte man Rückstandkohle in der feinen Kupferoxydschicht an. Wir konnten in solchen Fällen stets eine *örtliche Anreicherung* von reduzierten Kupferoxydteilchen, feststellen. Da diese Kupferteilchen organische Krackprodukte festhalten, die im Kohlendioxydstrom nicht oxydiert werden, fallen die Ergebnisse zu tief aus.

Die Reduktion der Stickoxyde

Die in der Rohrfüllung vorhandene endständige Kupferschicht reduziert nicht nur die Stickoxyde, sondern nimmt zwangsläufig auch den Sauerstoff des Verbrennungsgases auf, sofern dieser nicht zur Oxydation der organischen Substanz, bzw. des von ihr reduzierten Kupferoxyds verbraucht wurde. Da hierdurch die Kupferfüllung schnell erschöpft wird, scheiterten lange Zeit die Versuche, Kupfer zur Reduktion der Stickoxyde in die Elementaranalyse einzuführen. Erst als man erkannte, daß zur quantitativen Verbrennung der Substanz nur eine relativ geringe Menge Sauerstoff notwendig ist (*Lindner*[7], *Unterzaucher*[13], *Kainz*[10]), schien die Verwendung von Kupfer bei der Mikro-C-H-Analyse aussichtsreich.

Eine gewisse Schwierigkeit stellte bisher die Bereitung genügend aktiver Kupferschichten dar. Trotz apparativer Vorkehrungen zur Schonung der Kupferschicht mußten wir diese bei unserem damaligen Verfahren nach höchstens 10 bis 12 Analysen reduzieren. Im Bestreben, eine aktivere und dauerhaftere Kupferschicht herzustellen, fanden wir folgende Gesichtspunkte maßgebend:

a) Die Kupferzone soll eine möglichst große Oberfläche besitzen; denn Kupfer wird unter den Bedingungen der C-H-Bestimmung nur an der Oberfläche, kaum jedoch weiter innen oxydiert. Gut bewährte sich Kupfergrieß von etwa 0,5 bis 0,8 mm Korngröße, hergestellt aus Kupferoxyd. Daneben versuchten wir auch, Kupfer auf eine Trägersubstanz, z. B. Quarzgrieß oder Bimsstein, aufzutragen. Diese Präparate waren aber wesentlich weniger aktiv, da deren Oberfläche kleiner war.

b) Die Sinterung des Kupfers soll weitgehend verhindert werden; sonst nimmt die Aufnahmekapazität des Kupfers für Sauerstoff während des Gebrauches schnell ab. Die Sinterung ist hauptsächlich auf zwei Ursachen zurückzuführen: Einerseits auf die Temperatur der Kupferschicht während des Verbrennungsvorgangs; diese soll 400 bis 450° — obige Korngröße und Herstellung des Kupfers vorausgesetzt — nicht überschreiten. Andererseits auf die Art und Weise, wie man die Reduktion der verbrauchten Kupferschicht durchführt: wird nämlich die Reduktion im *schnellen* Wasserstoffstrom bei 450° vorgenommen, so verursacht die örtlich entwickelte Reaktionswärme ein baldiges Zusammensintern des Kupfers. Dies ist hingegen nicht der Fall, wenn man Wasserstoff in *langsamem* Tempo durchleitet. Noch besser arbeitet man bei 300°, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs nicht so ausschlaggebend ist.

Mit Hilfe solcher Kupferschichten war es möglich, unsere früher beschriebene Methodik[10] apparativ weiter zu vereinfachen. So konnte auf die Zuführungsleitung, die zur Schonung der Kupferschicht angebracht war, verzichtet werden. Obwohl nunmehr während der ganzen Bestimmung Luft verwendet wird, reicht das Kupfer für eine Tagesserie von etwa 14 Analysen, bevor es neuerlich reduziert werden muß.

Beschreibung der Apparatur

Apparativ kann nunmehr im Vergleich zu früher[10] auf folgende Teile verzichtet werden: Glockengasometer, Mariottesche Flasche, sowie Zuführungsleitung *C* (vgl. frühere Mitteilung[10]).

1. *Gaszufuhr:* Das Verbrennungs- und Spülgas (Luft) wird direkt einem Gasometer entnommen; die Regulierung erfolgt mittels eines Feineinstellhahnes. An Stelle der bisherigen, gealterten Gummischläuche werden PVC-Schläuche verwendet. Nach Passieren eines Blasenzählers und eines U-Rohres (gefüllt mit Anhydrone-Ascarite) gelangt der Luftstrom über einen Dreiweghahn in das Verbrennungsrohr. Der Dreiweghahn dient in seiner zweiten Stellung zum Einleiten von Wasserstoff zwecks Regenerierung der Kupferschicht.

2. *Verbrennungsrohr:* Übliche Ausführung nach *Pregl*;; lediglich der Schnabel ist auf 35 bis 40 mm verlängert.

3. *Füllung des Verbrennungsrohres:* Je nachdem, ob ein Supremax- oder ein Quarzrohr verwendet wird, ist die Füllung verschieden.

a) *Supremaxrohr:* Als Oxydationsschicht wird Kupferoxyd-Bleichromat benützt (vgl. frühere Mitteilung[10]). Bleichromat begünstigt die Oxydation der organischen Substanz indem es die Bildung von Kohlerückständen an der Rohrwand verhindert.

b) *Quarzrohr:* Da Quarzrohre bei Verwendung von Bleichromat keine lange Lebensdauer besitzen, verwendet man Kupferoxyd allein; allerdings sind höhere Temperaturen notwendig; Kurzbrenner: 800°, Langbrenner: 750°.

Bei ausschließlicher Verwendung von Kupferoxyd muß man besonders auf dessen Korngröße achten. Wir fanden, daß sich eine Korngröße von 0,5 bis 0,8 mm, also relativ feines Kupferoxyd, am besten eignet; dies ist verständlich, da die wirksame Oxydationsoberfläche bei feinem Kupferoxyd

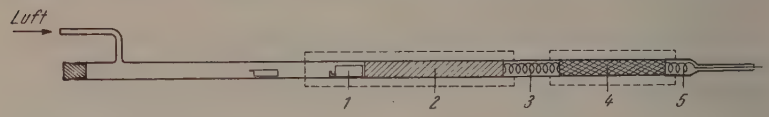


Abb. 3. Füllung des Verbrennungsrohres. *(1):* Quarzhülse mit Ag-Wolle, *(2):* CuO-Schicht, *(3):* Silberspirale, *(4):* Cu-Schicht, *(5):* Silberspirale

wesentlich größer ist als bei grobem. Diese Oxydationsfüllung ist so aktiv, daß eine Schicht von 9 cm für die quantitative Oxydation vollkommen ausreicht, während man bisher (bei grobem, drahtförmigem Kupferoxyd) 16 bis 18 cm nehmen mußte (vgl. auch *Korshun*[11]).

Abb. 4. Quarzhülse mit Ag- oder Cu-Wolle

Die Rohrfüllung wird gemäß Abb. 3 vorgenommen. Vor der Oxydationsschicht befindet sich eine auswechselbare Quarzhülse, die mit Silberwolle gefüllt ist (Abb. 4); diese soll den Hauptteil der Halogene, bzw. des Schwefels aufnehmen und so das in größeren Mengen störende Silberhalogenid, bzw. -sulfid von der Rohrwandung fernhalten. Die Regenerierung der Silberwolle erfolgt von Zeit zu Zeit außerhalb des Rohres mit Wasserstoff. Die Kupferoxydschicht beginnt erst 3 bis 4 cm innerhalb des Langbrenners, so daß man beobachten kann, ob in diesem, für die Verbrennung kritischen Teil noch schwer verbrennbare Kohle vorhanden ist. Die Kupferoxydschicht ist 9 cm lang und mit etwas feingeschnittenem Silberdraht versetzt. Daran schließt eine Silberspirale sowie eine

7 cm lange Kupferschicht. Im Schnabel des Verbrennungsrohres befindet sich ein Silberdraht zwecks besserer Wärmeleitung.

4. *Verbrennungsöfen:* Als solche haben sich besonders die elektrischen Quarzbrenner der Firma *P. Haack*, Wien, bewährt. Diese sind durchsichtig, so daß man den Verbrauch der Kupferschicht, bzw. eventuelle Kohlerückstände im Rohr beobachten kann.

5. *Absorptionsgefäße* (nach *Pregl*) werden entweder mit Gummischläuchen oder mit (trockenen) Schliffen zusammengeschlossen. Letztere ermöglichen ein genaueres Arbeiten.

Durchführung der Bestimmung

Zu Beginn einer Tagesserie wird zunächst die verbrauchte Kupferschicht mittels Wasserstoffs (aus einer Bombe) reduziert. Zwecks Messung der Gasgeschwindigkeit wird an das C-H-Rohr vorübergehend ein abgewinkeltes Glasrohr angeschlossen, das in Wasser taucht. Die Zuführung des Wasserstoffs erfolgt, wie oben beschrieben, über einen Dreiweghahn. Ist die Kupferschicht regeneriert, so beschleunigt man das Tempo des Wasserstoffstroms, um eventuelle Wasserreste im Schnabel des Rohres zu entfernen.

Sodann verdrängt man den Wasserstoff aus der Apparatur durch Luft; dies erfordert etwa 10 bis 15 Minuten*. In der Zwischenzeit macht man die erste Einwaage und wägt die Absorptionsgefäße, die vorher mit Stickstoff (aus einem Gasometer) gefüllt wurden. Die Verbrennung wird in üblicher Weise vorgenommen: 10 Minuten automatische Verbrennung, 10 Minuten Nachglühen, 10 Minuten Nachspülen.

Dauer der Bestimmung in Serie: 30 Minuten.

Zusammenfassung

Die bereits früher beschriebene Apparatur zur serienmäßigen Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, bei der Kupfer zur Reduktion der Stickoxyde verwendet wurde, konnte weiter vereinfacht werden. Im einzelnen werden die Bedingungen für eine quantitative Oxydation organischer Substanzen im *Luft*strom, sowie die Herstellung einer besonders aktiven Kupferschicht, die für eine Tagesserie von 14 Bestimmungen ausreicht, beschrieben. Ferner werden interessante Einzelheiten über den Verbrennungsvorgang mitgeteilt.

Summary

Still more simplification has been made in the apparatus, previously described, for the series micro determination of carbon and hydrogen, in which use is made of the reduction of nitrogen oxides by copper. A detailed description is given of the conditions necessary to a quantitative oxidation of organic compounds in a current of air. The preparation of an especially active layer of copper is described, adequate for a day's run of fourteen

* Da die Kupferschicht bei längerem Ausspülen mit Luft mehr als bei einer Analyse beansprucht wird, empfiehlt sich das Einbringen einer Quarzhülse nach Abb. 4, die mit Kupferwolle gefüllt ist. Diese wird unmittelbar vor Analysenbeginn wieder herausgenommen. Die Regenerierung der Kupferwolle erfolgt mit Methylalkohol; anschließend Trocknung im evakuierten Exsikkator.

determinations. In addition, interesting details are given of the course of the combustion.

Résumé

On a pu simplifier l'appareil antérieurement décrit pour les microdosages en série du carbone et de l'hydrogène dans lequel on fait usage du cuivre pour réduire les oxydes de l'azote.

On décrit notamment les conditions permettant l'oxydation quantitative des substances organiques dans un courant d'air ainsi que la préparation d'une couche de cuivre particulièrement active, suffisante pour permettre d'effectuer une série de 14 analyses quotidiennes. D'autres détails intéressants concernant le processus de la combustion sont également communiqués.

Diskussion

Mr. *J. A. Kuck* (Stamford, Conn.): I would like to ask if you have ever had any experience with any other reagents for reducing the oxydes of nitrogen, particularly the acid permanganate?

H. *G. Kainz:* Es sind uns in der Hinsicht auch die Versuche von *Kurtenacker* mit Kobalt und auch mit Nickel bekannt. Wir haben Mischpräparate von Kupfer und Nickel hergestellt, um sozusagen die Stabilität der Kupferschicht zu erhöhen, aber die Reinpräparate haben sich als besser erwiesen.

Mr. *J. A. Kuck:* We have carried out several thousand analyses with the acid permanganate and we have found, that in the long run it seems to be a very good absorber for the oxydes of nitrogen. We have eliminated everything in the combustion tube except the silver and we have left only the external scrubber for the oxydes of nitrogen, namely acid permanganat on silicagel and that works excellently.

H. *G. Kainz:* In diesem Zusammenhang wollte ich fragen, wie Sie die Schliffverbindungen durchführen.

Mr. *J. A. Kuck:* In Amerika verwenden wir jetzt sehr oft Kugelschliffe.

H. *G. Kainz:* Besteht nicht die Gefahr, wenn man trockene Schliffe verwendet, daß bei Auftreten einer Stauung im System, wie dies natürlich bei flüssigen Absorbern der Fall ist, CO_2-Verluste vorkommen?

Mr. *J. A. Kuck:* I never had such an experience. We test them for linkage carefully before beginning the combustion.

H. *G. Kainz:* Muß man die Schliffe immer in gleicher Reihenfolge aneinanderschließen?

Mr. *J. A. Kuck:* Es ist sicherer, die Schliffe alle in der gleichen Reihenfolge anzuschließen. Sie sind zwar austauschbar, aber es ist sicherer, die gleichen Schliffe stets an der gleichen Stelle zu verwenden.

Literatur

[1] *F. Kopfer*, Z. analyt. Chem. **17**, 26 (1878).

[2] *J. Lindner*, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin: Verlag Chemie. 1935. S. 133.

[3] *M. Boetius*, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach der Methode von F. Pregl. Berlin: Verlag Chemie. 1931. S. 52.

[4] *B. Wurzschmitt*, Chem.-Ztg. **74**, 19 (1950).

[5] *H. Roth*, in Methoden der organischen Chemie *(Houben Weyl)*, 4. Aufl., Band 2 (Analytische Methoden). Stuttgart: Georg Thieme. 1953. S. 100.
[6] *H. Roth*, l. c., S. 102.
[7] *J. Lindner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1696 (1932).
[8] *B. Wurzschmitt*, Mikrochem. **36/37**, 625 (1951).
[9] *J. Unterzaucher*, Chem. Ing. Tech. **22**, 39 (1950); siehe auch Mikrochem. **36/37**, 712 (1951).
[10] *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 569 (1950); Mikrochem. **39**, 166 (1952).
[11] *O. G. Backeberg* und *S. S. Israelstam*, Analyt. Chemistry **24**, 1209 (1951).
[12] *G. Mangeney*, Bull. soc. chim. France **1951**, 809.
[13] *J. Unterzaucher*, Chem. Ing. Tech. **22**, 128 (1950).
[14] *M. O. Korshun*, Zhur. Anal. Khim. **7**, 96 (1952).

Chemical and Radiological Laboratories, Army Chemical Center, Maryland

Microanalysis of Perfluoro Compounds

By

Cecil A. Rush, Stewart S. Cruikshank, and **Erna J. H. Rhodes**

(Received April 30, 1955)

The analysis of completely fluorinated organic compounds has been difficult because of their extreme thermal stability and resistance to chemical attack. Combustion with oxygen over copper oxide at 950° C, or over quartz chips and platinum at 1000° C, gives low results for the carbon determination. Boiling with sulfuric acid for four hours often leaves the compound unchanged, and a pool of the original sample can be seen on the bottom of the digestion flask.

Carbon and Hydrogen:

A method[1] for the determination of carbon and fluorine in perfluoro compounds consists of burning the sample in moist oxygen over quartz chips and platinum in a combustion tube at 1200° C. Hydrogen is not determined.

In our laboratory it was desired to determine both carbon and hydrogen on the same sample. The presence of hydrogen can show the incomplete fluorination of the compound, or the hydrogen value can be used as an indication of the purity, or the structure of compounds containing other groups in addition to the perfluoro groups.

Since it is difficult to maintain combustion furnaces and Vicor (96 per cent silica) or quartz tubes above 1000° C without occasional failure of the heating element, or softening or devitrification of the combustion tube, it was decided to try conventional micro combustion furnaces and Vicor combustion tubes first.

25-cm sections of various metallic oxides were tried. The following gave low carbon values at temperatures up to 950° C: copper oxide, calcium oxide, cobalt oxide, cobalt aluminate, nickel oxide, cerium oxide, lanthanum oxide, magnesium oxide. (Magnesium oxide gave

correct results for the first few samples, but became inactive due to absorption of fluorine or prolonged high temperatures.)

Activated aluminum oxide of the indicating type which contains cobalt, gave correct carbon results at 850° C on 30 successive samples. However, due to absorption of water, a two-hour sweeping was required to give correct hydrogen.

Plain activated alumina failed due to fusion with the combustion tube, causing early development of cracks and collapse of the tube, a difficulty which did not occur with the indicating alumina.

The preparation of magnesium aluminate, $MgAl_2O_4$, was attempted. Equimolal solutions of magnesium and aluminum chlorides were combined. The precipitate formed when ammonium hydroxide was added. was filtered, dried at 150° C overnight, and heated at 1000° C for two hours. Subsequent analysis, however, gave the exact theoretical values for the compound $3\ MgO \cdot Al_2O_3$.

The resulting cake and lumps were broken up, sieved, and 10 to 35 mesh size used (between 0.5 mm and 2.0 mm).

The compound $3\ MgO \cdot Al_2O_3$ was tried and found successful for carbon and hydrogen determinations and is now being used for either micro or semi-micro determinations. $MgAl_2O_4$ will be prepared and tried at a later date.

After some experimentation the following combustion tube filling has proved best of those tried for a variety of compounds containing various elements: In the following order: (1) 5 cm Ag at 950° C; (2) 16 cm $3\ MgO \cdot Al_2O_3$; 2 cm Ag at 950° C; (3) 4 cm Ag; 4 cm Pb_2O_3 at 450° C: (4) 3 cm Ag; 2 cm PbO_2; 3 cm Ag at 180° C. Sections (1), (2), (3), and (4) are contained in separate furnaces. Some variation in lengths of sections is no doubt possible. The above lenghts are convenient for furnaces commercially available here.

The furnaces are electrically heated. Automatic advance of sample burner is used. The flow rate is 8 ml per minute. The sample burner is operated at 950° to 1000° C.

The standard compound used for checking the apparatus is perfluoro dibutyl ether, $(C_4F_9)_2O$, which is a difficult one, and cyclic $C_8F_{16}O$, which is said to be most difficult. Teflon (polytetrafluoromethane) should not be used as a standard. For reasons which are not completely clear, this

Compound	Per Cent Carbon		Per Cent Hydrogen		Per Cent Fluorine	
	Calculated	Found	Calculated	Found	Calculated	Found
$(C_4F_9)_2O$	21.2	21.3	0	0.0	75.4	75.3
c-C_8F_{16}-O	23.1	23.1	0	0.1	73.1	72.9
CF_3CH_2OH	24.0	24.1	3.0	3.1	57.0	57.2

material gives correct results on our conventional carbon and hydrogen apparatus at 725° C.

A wide variety of other compounds containing the additional elements phosphorus, nitrogen, sulfur, chlorine, bromine, and oxygen have been successfully analyzed with equally correct results.

Fluorine:

Fluorine has been determined[1] by combustion of the perfluoro compound at 1200° C in moist oxygen over quartz chips and platinum, absorption of the silicon tetrafluoride formed and titration with thorium nitrate. In another method[2] fluorine is determined in a special nickel bomb, by heating the sample with potassium at 550° C for four hours.

Due to the inconvenience of the latter method, and the frequent leakage and sticking of the cover of the bomb, ordinary nickel sodium peroxide bombs with a lead gasket, were tried in our laboratories[3] on a macro scale. Successful results led to our micro adaptation.

Micro sodium peroxide bombs failed due to melting of the gasket. A semi-micro was used successfully with either a lead or copper gasket. The method follows:

About 0.5 g of freshly cut sodium is placed in the bomb and the sample added. If the sample is a liquid, a glass capillary is used; if a solid, the sample can be added directly. The bomb is placed in a rack behind a shield and heated rapidly from the bottom with a gas-oxygen torch. The bottom of the bomb upward for a distance of 1 to 1.5 cm should be held at a dull red heat for at least 20 seconds. To prevent the upper part of the bomb from over heating, water is placed in the space between the cover assembly and the cover. Lead gaskets have proved satisfactory. Copper gaskets can be used if difficulty is encountered. After cooling, the unreacted sodium is reacted with about 20 ml of ethyl alcohol. About 30 ml of water are added, the solution filtered, neutralized, buffered, and titrated with 0.02 M thorium nitrate in the conventional manner. If phosphorus is present, the solution must be distilled; if metals are present, they are removed by cation exchange. The table above shows typical analyses.

Phosphorus:

The *Carius* digestion has proved satisfactory. The sample is sealed with nitric acid in a heavy-walled tube in the usual manner, and heated at 300° C for four hours. Gravimetric determination by precipitation with ammonium phosphomolybdate follows in the usual manner.

Nitrogen:

The determination of nitrogen by the *Kjeldahl* method usually fails due to failure of the compound to react with sulfuric acid, or volatilization

and loss of the sample. Conventional micro *Dumas* determinations have given no difficulty. The stationary furnace is at 800° C, and the movable burner is operated at 900° C.

Chlorine, Bromine, and Iodine:

No difficulty has been encountered with the *Carius* digestion and subsequent gravimetric determination as silver halide.

Sulfur:

Sulfur has been determined by *Carius* digestion and precipitation as barium sulfate.

Oxygen:

Oxygen has not been determined successfully here. The *Unterzaucher* method, unmodified, gives very high results. Elements other than fluorine, such as phosphorus, interfere. Modifications will be tried and a suitable combustion worked toward.

Summary

Because of the extremely high thermal and chemical stability of perfluoro organic compounds, special methods of analysis are required for carbon, hydrogen and fluorine. Sulfur, phosphorus, and halogens can be determined by conventional *Carius* digestion and subsequent gravimetric methods. Nitrogen is determined by the *Dumas* method. Oxygen cannot be determined by the usual *Unterzaucher* method.

Carbon and hydrogen are determined by combustion in oxygen with a tube filling consisting of (Ag; $3\,MgO \cdot Al_2O_3$; Ag) at 950° C; (Ag; Pb_2O_3) at 450° C; (Ag; PbO_2; Ag) at 180° C. The sample burner is operated at 950° to 1000° C.

Fluorine is determined by reaction with sodium in a conventional sodium peroxide bomb with lead or copper gasket. The lower part of the bomb is held at red heat with a torch for about 20 seconds. The sodium fluoride from the reaction is titrated with thorium nitrate.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Fluor in organischen perfluorierten Verbindungen sind wegen deren außerordentlich hoher thermischer und chemischer Stabilität spezielle analytische Methoden notwendig. Schwefel, Phosphor und die Halogene können nach *Carius* bzw. mit den üblichen gravimetrischen Methoden bestimmt werden. Sauerstoff kann nicht nach der *Unterzaucher*-Methode bestimmt werden.

Kohlenstoff und Wasserstoff sind bestimmbar bei Verbrennung mit einer Rohrfüllung aus (Ag; $3\,MgO \cdot Al_2O_3$; Ag) bei 900°; (Ag; Pb_2O_3) bei 450°; (Ag; PbO_2; Ag) bei 180°. Der bewegliche Brenner wird auf einer Temperatur von 950° bis 1000° gehalten.

Fluor kann durch Umsetzung mit Natrium in einer gewöhnlichen Peroxyd-Bombe mit Blei- oder Kupfer-Dichtung bestimmt werden. Der untere

Teil der Bombe wird mit einem Gebläse für 20 Sekunden auf Rotglut erhitzt. Das gebildete Natriumfluorid wird in der gewöhnlichen Weise mit Thoriumnitrat titriert.

Résumé

La grande stabilité thermique et chimique des composés organiques perfluorés impose l'emploi de méthodes spéciales pour le dosage du carbone, de l'hydrogène et du fluor. Il est possible de déterminer le soufre, le phosphore, et les halogènes par digestion classique de *Carius* suivie d'un dosage gravimétrique approprié. L'azote est dosé par la méthode de *Dumas*; quant à l'oxygène, il ne peut être déterminé par la méthode habituelle de *Unterzaucher*.

Le carbone et l'hydrogène sont déterminés par combustion dans l'oxygène à l'intérieur d'un tube comportant un remplissage constitué par (Ag; $3\,MgO \cdot Al_2O_3$; Ag) à 950°, (Ag; Pb_2O_3) à 450° (Ag; PbO_2; Ag) à 180° C. Le brûleur mobile permet d'obtenir une température de 950 à 1000° C.

Le fluor est dosé après minéralisation par le sodium dans une bombe courante à peroxyde de sodium, comportant un joint de plomb ou de cuivre. La partie inférieure de la bombe est portée au rouge à l'aide d'un chalumeau pendant environ 20 secondes. Le fluorure de sodium obtenu est titré à l'aide de nitrate de thorium.

References

[1] *H. E. Freier, B. W. Nippoldt, P. B. Olson,* and *D. G. Weiblen,* Analyt. Chemistry **27**, 146 (1955).

[2] *R. H. Kimball* and *L. E. Tufts,* Analyt. Chemistry **19**, 150 (1947).

[3] *J. Rothstein,* Private communication.

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung der Sandoz A. G., Basel, Schweiz

Beitrag zur mikroanalytischen Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher

Von

W. Schöniger

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 7. April 1955)

Die im hiesigen Laboratorium seit geraumer Zeit im täglichen Betrieb befindliche Sauerstoffapparatur läuft in Übereinstimmung mit der von *Unterzaucher* aufgestellten Forderung blindwertfrei. Desgleichen hat sich der bei uns entwickelte Ofen ausgezeichnet bewährt[1] und zeigt selbst nach nunmehr über 10.000 Betriebsstunden keinerlei Ermüdungserscheinungen.

Im folgenden soll nun über eine Beobachtung berichtet werden, die über die Dauer der Verwendbarkeit des Kohlekontaktes Aufklärung gibt. Vorausgeschickt sei, daß die Quarzrohre und der Kohlekontakt (Gasruß CK 3) bei der von *Unterzaucher*[2] angegebenen Stelle bezogen werden, die Anhydrojodsäure wurde nach Vorschrift hergestellt und ist einwandfrei.

Nach ungefähr 600 durchgeführten Analysen (entspricht einer Betriebszeit von ungefähr drei Monaten) zeigen die Rohre Ermüdungserscheinungen, die sich darin äußern, daß Testanalysen Unterwerte ergeben, die außerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegen. Ein Blindwert tritt auch zu diesem Zeitpunkt nicht auf. Um daher Fehlresultaten aus dem Wege zu gehen, wird ein Kontaktrohr routinemäßig nach drei Monaten ausgewechselt. Um die möglichen Ursachen dieser Erscheinung aufzuklären, wurden mehrere „verbrauchte" Rohre aufbewahrt und schließlich gemeinsam untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Rohre vorsichtig aufgeschnitten, um möglichst verschiedene Stellen der Kohlefüllung gesondert untersuchen zu können.

Dabei zeigte sich folgendes: Die an Stelle von Quarzfäden verwendeten

Quarzsplitter waren durch eingelagerte Kohle (von den verkrackten Substanzen herrührend) an der Ofeneintrittsseite so fest miteinander verbunden, daß der ganze „Pfropf" mit dem Hammer zerschlagen werden mußte (Abb. 1). Eine ungefähr 20 bis 30 mm lange Schicht des gekörnten Gasrusses war, ebenfalls an der Ofeneintrittseite, grau verfärbt, die im ungebrauchten Zustand schwarzen, weichen Kügelchen waren hart und ließen sich nicht mehr zerdrücken (Abb. 2). Beim Aufschlagen konnte beobachtet werden, daß einige vollkommen „durchgefärbt" und hohl waren, andere hingegen waren nur mit einer grauen Schicht überzogen.

Abb. 1

Es lag nun die Vermutung nahe, daß der Gasruß durch die ständige Erhitzung auf 1120° C teilweise graphitiert war. Um eine Bestätigung dieser Annahme zu erhalten, wurden zwei Proben, die von verschiedenen Abschnitten der Rohrfüllung entnommen waren, sowie eine Probe des ungebrauchten Gasrußes einer Röntgenfeinstruktur-Untersuchung unterzogen. Die Untersuchung wurde von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Abt. Röntgenographie, Zürich, durchgeführt. Der Bericht darüber sei hier auszugsweise mitgeteilt:

gebraucht ungebraucht

Abb. 2

„Von den drei Gasrußproben (ungebraucht, Ofeneintritt und Ofenmitte) wurden Röntgenpulveraufnahmen hergestellt und nach dem *Debye-Scherrer*-Verfahren mit Kupfer-K-Strahlung untersucht. Von Probe 2 (Ofeneintritt) wurde je noch eine Aufnahme vom noch schwarzen Inneren der Kügelchen und von deren grauer Schale gemacht, wobei es allerdings nicht gelang, die Anteile vollständig zu trennen.

Angefangen von Probe 1 (ungebraucht) über Probe 3 (Ofenmitte) und Inneres von Probe 2 zum Äußeren von Probe 2 zeigt sich eine zunehmende Anzahl von Interferenzen mit in gleicher Richtung zunehmender Intensität und Schärfe. Die an einer Schale von Probe 2 (Ofeneintritt) erhaltenen Linien stimmen bereits sehr gut mit den stärksten Interferenzen von Graphit überein, wenn auch ihre Intensität und ihre Schärfe viel geringer als beim Graphit ist.

Die Inaktivierung des Gasrußes ist somit offensichtlich auf eine zunehmende Kristallisation des zuerst (röntgen-) amorphen Rußes zurückzuführen. Die graue Außenschicht der Rußkügelchen vom Ofeneintritt ist am besten kristallisiert und hat bereits eine Struktur, die sehr ähnlich wie diejenige von grob-kristallinem, natürlichem Graphit ist."

Die diesem Bericht beigegebenen Abbildungen (Abb. 3) zeigen deutlich

die erwähnte Graphitierung des ursprünglich amorphen Gasrußes. Da nun die Graphitierung der Kontaktkohle — kenntlich an der Grauverfärbung des Rußes — in einigen Rohren bis über 30 mm in den Ofen hinein erfolgt war, ergab sich daraus zwangsläufig die Erklärung für die

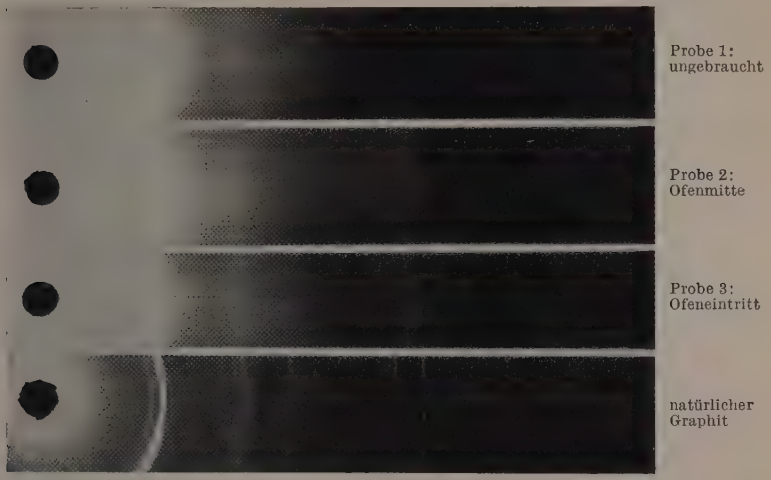


Abb. 3

„Ermüdung" der Rohrfüllung. Diese Feststellung steht auch in Übereinstimmung mit der von *Unterzaucher*[3] aufgestellten Forderung, daß bei Verwendung einer mehr kristallinen Kohle eine längere Kontaktschicht als die empfohlene, 100 mm lange, zu verwenden ist.

Wahrscheinlich ist die Graphitierung nicht auf eine allmähliche Umwandlung der Kontaktkohle zurückzuführen — gegen diese Annahme spricht die Tatsache, daß gerade die Rußkügelchen am Ofeneintritt am weitesten graphitiert sind —, sondern darauf, daß sich der von der verkrackten organischen Substanz herrührende Kohlenstoff in kristalliner Form abscheidet. Ein weiterer Beweis für diese Annahme ist, daß die zur Fixierung der Rohrfüllung verwendeten Quarzsplitter an der Ofeneintrittseite fest miteinander verbunden sind, was bei Abscheidung von amorphem Kohlenstoff sicher nicht der Fall wäre.

Es ist deshalb empfehlenswert, nicht nur dem Auftreten von weißen Flecken an der Innenwand des Quarzrohres — ein sicheres Zeichen für dessen Unbrauchbarwerden — erhöhtes Augenmerk zuzuwenden, sondern auch auf die nicht zu vermeidende Graphitierung der Rohrfüllung zu achten. Während sich jedoch Fehler am Quarzrohr durch das Auftreten eines mehr oder minder großen Blindwertes selbst bemerkbar machen,

sind die durch die zunehmende Graphitierung der Kontaktkohle verursachten Fehlresultate unangenehmer, da sie sich nur im Auftreten von Unterwerten bei den Analysen zeigen. Diese werden aber immer häufiger die zulässige Fehlergrenze unterschreiten.

Um daher Enttäuschungen sicher zu vermeiden, ist die von uns geübte Praxis anzuempfehlen, ein Rohr nach ungefähr drei Monaten (dieser Zeitraum entspricht ca. 500 bis 600 Analysen) auszuwechseln.

Der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Abt. Röntgenographie, Zürich (Leitung: Dr. *W. Epprecht*), sei auch an dieser Stelle der Dank für die Durchführung der Röntgenuntersuchung zum Ausdruck gebracht.

Zusammenfassung

Es wird über eine bei der Sauerstoffbestimmung nach *Unterzaucher* gemachte Beobachtung berichtet, die das Auftreten von Unterwerten erklärt. Als Grund hiefür wird die innerhalb längerer Zeit erfolgende Graphitierung der Kontaktrohrfüllung festgestellt. Diese wurde durch Röntgenfeinstruktur-Aufnahmen bewiesen. Es wird empfohlen, ein im täglichen Gebrauch befindliches Kontaktrohr nach dreimonatigem Gebrauch auszuwechseln, um Fehlresultate zu vermeiden.

Summary

A report is given of an observation made in the determination of oxygen by the Unterzaucher procedure. It leads to low values. The reason was found to be the graphitization of the contact tube filling after prolonged use. This was demonstrated by means of Röntgen fine structure photographs. It is recommended that a contact tube, which is in daily use, be exchanged after three months to avoid erroneous results.

Résumé

On rend compte d'une observation effectuée lors du dosage de l'oxygène d'après *Unterzaucher* et qui donne lieu à des erreurs par défaut. On a établi qu'elle était due à la graphitisation du remplissage du charbon de contact qui se produit au cours d'une longue période d'emploi. La preuve en a été établie par spectrographie aux rayons X. Pour éviter des résultats erronés, il est recommandé de renouveler après trois mois d'usage les remplissages de charbon qui sont utilisés quotidiennement.

Diskussion

H. *H. H. Friker* (Rheinberg): Ich hätte eine Frage zur Haltbarkeit der Quarzrohre. Wieviel Analysen hält bei Ihnen ein Quarzrohr etwa aus?

H. *W. Schöniger:* Darüber kann ich insofern nur bedingt Auskunft geben, als wir eben wegen dieser Graphitierungserscheinung nach einem Vierteljahr generell Rohr und Füllung auswechseln. Innerhalb dieser Zeit werden mit einem Rohr etwa 600 bis 800 Analysen ausgeführt. Aber die Rohre selbst sind auch nach drei Monaten vollkommen einwandfrei. *Unterzaucher* hat als Kriterium angegeben, es darf keine einzige matte oder trübe Stelle im Rohr auftreten.

H. *H. H. Friker:* Haben Sie beobachtet, ob chlorhaltige Substanzen das Rohr schneller verbrauchen?

H. *W. Schöniger:* Nein, da kann ich keine Auskunft geben. Denn nur 10% unserer Substanzen sind chlorhältig und sie kommen, so wie sie anfallen, zur Analyse.

H. *H. H. Friker:* Ich selbst habe einmal Tetrachlorchinon analysiert und da war das Rohr nach zwei oder drei Bestimmungen unbrauchbar geworden.

H. *J. Unterzaucher* (Leverkusen): Zu Ihrer ersten Anfrage, über die Zahl der Analysen, die mit einem Rohr ausgeführt werden können, haben wir einen gewissen Überblick. Es ist sehr verschieden und es kommt nach unseren Erfahrungen darauf an, ob mit den Analysensubstanzen viel oder wenig anorganisches Material in das Quarzrohr gelangt. Denn Metallspuren sind für Quarz bei hoher Temperatur sichtlich nicht gut. Wir haben z. B. die Erfahrung gemacht, daß ein Rohr oft schon nach einer Woche auszuwechseln ist; andererseits waren 960 Analysen mit einem Rohr das Höchste, was wir erreichen konnten. Der Durchschnitt wird sein: 400, 500, 600 Analysen. Aber, wie gesagt, es kommt auf die Reinheit der Substanzen an bzw. darauf, ob nicht metallische Bestandteile in das Rohr kommen. — Zu Ihrer Anfrage bezüglich hochhalogenierter Substanzen oder überhaupt halogenhältiger Substanzen ist zu sagen, daß bei niedrigem Halogengehalt keine Störungen zu befürchten sind. Bei sehr hohem Halogengehalt ist es auch bei uns ab und zu vorgekommen, daß Störungen auftraten, und zwar insofern, als die Rohre sehr stark angegriffen wurden. Was die Werte der Analysen betrifft, waren Störungen nicht zu bemerken. Aber die Rohre gehen bei sehr viel Halogen sehr viel schneller zugrunde.

H. *H. H. Friker:* Sie gehen zugrunde, dann gibt es anschließend natürlich falsche Werte.

H. *J. Unterzaucher:* Ja. Aber ich kann mich nicht erinnern, daß die Füllung schon nach 200 oder 300 Analysen unbrauchbar gewesen wäre.

H. *H. H. Friker:* Tetrachlorchinon enthält über 50% Chlor. Und wir erhielten die Substanz außerordentlich rein, anorganische Substanzen können also nicht darin gewesen sein.

H. *J. Unterzaucher:* Wir haben eine Reihe von Chloraminanalysen ausgeführt und eine Reihe von hochhalogenierten Verbindungen analysiert und konnten diese Erscheinung nicht feststellen.

H. *H. H. Friker:* Ja, das wird dann sicher auch am Quarzmaterial liegen.

H. *J. Unterzaucher:* Ja, das wollte ich gerade auch sagen. Daran liegt natürlich sehr viel.

H. *H. H. Friker:* Die Graphitierung habe ich auch bei uns festgestellt. Das ist aber nichts Besonderes. Wir wechseln die Füllung dann einfach aus.

H. *J. Unterzaucher:* Ich habe in Leverkusen genau die gleichen Erfahrungen gemacht und die gleichen Röntgenbilder dieser graphitierten Kohle gesehen wie Dr. *Schöniger*. Wir behelfen uns dadurch, daß wir mit der Stromgeschwindigkeit von 10 cm³ auf 8 oder 7 cm³ pro Minute zurückgehen. Damit ist eine längere Kontaktdauer geschaffen, so daß die graphitierte, weniger reaktionsfähige Kohle immerhin noch imstande ist, die Reaktion quantitativ ablaufen zu lassen.

H. *L. Blom* (Geleen): Wir haben auch die Erscheinung der Graphitierung beobachtet und haben versucht, diesen graphitierten Kohlenstoff mit Sauerstoff zu verbrennen. Das ist auch gelungen. Ich weiß nicht mehr, ob wir das

aus der Literatur haben oder ob wir das aus Eigenem gemacht haben. Es geht sehr gut.

H. *W. Schöniger:* Meines Wissens ist in einer der ersten Arbeiten von Dr. *Unterzaucher* angegeben, die schwarz gefärbte Zone vor dem Ofen durch Umkehrspülung und durch Einblasen von Luft oder Durchleiten von Sauerstoff bei ausgeschaltetem Kontaktrohr herauszubrennen. Aber den graphitierten Teil in der eigentlichen Kontaktfüllung, den können Sie natürlich so nicht entfernen. Diese Graphitierung, von der ich hier gesprochen habe, liegt 3 cm innerhalb des 1120°-Ofens. Und dort mit Sauerstoff zu brennen, könnte gefährlich werden.

Literatur

[1] *W. Schöniger,* Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 320.
[2] *J. Unterzaucher,* Bull. soc. chim. France (3) **20**, C 71 (1953).
[3] *J. Unterzaucher,* Analyst **77**, 584 (1952).

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung der Sandoz A. G., Basel, Schweiz

Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen

Von

W. Schöniger

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 7. April 1955)

In einer vorhergehenden Veröffentlichung[1] wurde über eine einfache und genaue mikroanalytische Halogenbestimmung berichtet. Diese Methode hat sich unterdessen in der täglichen Praxis bewährt. Über notwendige Verbesserungen, sowie über die Bestimmung von Schwefel nach dem gleichen Verfahren soll im folgenden berichtet werden.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Die zu untersuchende Substanz wird in einem Stück aschefreiem Filterpapier in einem mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyerkolben verbrannt, die Verbrennungsprodukte absorbiert und der Gehalt des zu bestimmenden Elementes maßanalytisch erfaßt. Die Bestimmung von Chlor und Brom auf acidimetrischem Wege nach *Vieböck*[2], sowie die Bestimmung des Jods nach *Leipert*[3] wurde bereits ausführlich beschrieben.

Schon bei der Ausarbeitung dieser Vorschriften konnte festgestellt werden, daß es möglich ist, auch den Schwefelgehalt acidimetrisch zu bestimmen, sofern in der zu analysierenden Substanz nur C, H, O und S enthalten sind. Ebenso ist die Bestimmung von Schwefel neben gleichzeitig vorhandenem Halogen möglich[4], sofern in der Verbindung kein Stickstoff anwesend ist. Für eine allgemein anwendbare Schwefelbestimmung mußte aber ein anderes Bestimmungsverfahren gesucht werden. Als weitaus einfachste und dennoch genaueste Methode erwies sich die komplexometrische Bestimmung[5]. Zu diesem Zweck wird das nach der Absorption der Verbrennungsprodukte vorhandene Sulfat im Verbrennungskolben nach dem Ansäuern mit einer Bariumchloridlösung bekann-

ten Gehaltes im Überschuß gefällt und dieser Überschuß mit einer Komplexon-III-Maßlösung bestimmt.

Im folgenden werden nun die genauen Arbeitsvorschriften für diese Schwefelbestimmung, sowie einige Abänderungen bzw. Ergänzungen mitgeteilt.

Reagenzien:

a) für die Brombestimmung nach *Kolthoff*[6, 7].

Pufferlösung: 20 g Natriumdihydrogenphosphat werden in 100 ml dest. Wasser gelöst.

Natriumchloridlösung: 300 g NaCl p. a., gelöst in 1000 ml dest. Wasser.

Hypochloritlösung: In eine ca. 1,1-n Natriumhydroxydlösung wird soviel Chlor eingeleitet, daß die Lösung ca. 1-n an Chlor ist (durch Wägung kontrollieren).

Natriumformiatlösung, ca. 50%ig.

Schwefelsäure, ungefähr 6-n.

Natriumthiosulfatlösung, 0,02-n.

Stärkelösung, 1%ig, stabilisiert nach *Ballczo* und *Mondl*[8].

b) für die Fluorbestimmung nach *Brunisholz* und *Michod*[9].

Salzsäure, 0,01-n.

Natriumhydroxydlösung, 0,01-n.

Bromthymolblau, 1%ig, wäßrig.

Murexidlösung: ca. 0,5 g Murexid werden in ungefähr 50 ml dest. Wasser gelöst. Der Indikator ist in Lösung nicht beständig und muß täglich frisch bereitet werden.

Cer(III)chloridlösung, 0,01-n: 1,24 g $CeCl_3 \cdot 7\,H_2O$ (Merck, p. a.) werden in 1000 ml dest. Wasser gelöst*.

Methylalkohol, p. a.

c) für die komplexometrische Schwefelbestimmung[5].

Natriumhydroxydlösung, ca. 1-n.

Salzsäure, ca. 1-n.

Wasserstoffperoxyd, 30%ig, p. a.

Äthylalkohol, purissimum.

Ammoniak, konz., p. a.

Bariumchloridlösung, 0,01-m: 2,4431 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ werden in 1000 ml bidest. Wasser gelöst.

Komplexon-III-lösung, 0,01-m: 3,722 g des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure werden in 1000 ml bidest. Wasser gelöst.

---

* Bestimmung des Faktors: 25 ml der Lösung werden mit einigen Kristallen Oxalsäure versetzt. Das entstandene Ceroxalat wird auf einem aschefreien Filter quantitativ gesammelt und nach dem Waschen und Trocknen in einem Pt-Tiegel zu CeO_2 verglüht.

Metallphthalein-Indikator: 0,18 g Kresolphthalein-bis-methyliminodiessigsäure und 0,02 g Naphtholgrün (Farbstofftabellen Schultz Nr. 5) werden mit einigen Tropfen conc. Ammoniak versetzt und mit bidest. Wasser auf 100 ml verdünnt. Die Lösung ist nur einige Wochen haltbar.

Apparatives

Der in der I. Mitteilung (dort Abb. 1) gezeigte Erlenmeyerkolben hat sich bewährt. Da jedoch festgestellt wurde, daß die Platindrähte nach relativ kurzer Zeit spröde wurden und brachen, werden jetzt kleine Platinnetzstückchen (siehe Abb. 1) verwendet. Die Drahtstärke beträgt 0,5 bis 0,8 mm.

Abb. 1. Natürl. Größe

Methodik

Die Einwaage erfolgt in der bereits beschriebenen Weise. Das eingerollte Filterpapier wird so in das Platinnetz geklemmt, daß der „Zündstreifen" frei nach unten herausragt. Je nach der durchzuführenden Bestimmung muß als Absorptionsmittel entweder Natronlauge oder dest. Wasser verwendet werden. Im einzelnen wird folgendermaßen vorgegangen:

a) Die Bestimmung von *Chlor* und *Jod* erfolgt in der bereits beschriebenen Weise.

b) Die Bestimmung von Brom:

Die acidimetrische Bestimmung des Broms nach dem Verfahren von *Vieböck* hat den Nachteil, daß der Umrechnungsfaktor sehr ungünstig ist (1 ml 0,01-n NaOH entspricht 0,7992 mg Br). *Kainz*[7] verwendet nun nach dem Kaliumaufschluß zur Br-Bestimmung die Methode von *Kolthoff*[6]. Bei Überprüfung dieser Vorschrift zeigte sich ihre Brauchbarkeit auch für unseren Aufschluß.

Man gibt als Absorptionslösung in den Verbrennungskolben: 5 ml Pufferlösung, 20 ml Kochsalzlösung und 10 ml Hypochloritlösung. Nach der Verbrennung wird zur rascheren Absorption öfters geschüttelt, schließlich der Schliffstopfen unter gleichzeitigem quantitativem Abspülen entfernt und der Kolbeninhalt gerade zum Sieden erhitzt. Zur Zerstörung des überschüssigen Hypochlorits werden 5 ml Natriumformiatlösung zugegeben und nochmals kurz aufgekocht. Mittels eines Handgebläses wird allenfalls entstandenes Chlor aus dem Kolben entfernt. Man kühlt den Kolben unter fließendem Wasser ab, versetzt mit 20 ml 6-n Schwefelsäure, gibt ca. 0,2 g Kaliumjodid zu, füllt auf 100 ml mit dest. Wasser auf (Marke am Kölbchen!) und titriert in der üblichen Weise mit 0,02-n Natriumthiosulfatlösung.

1 ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$ entspricht 0,2664 mg Br.

Da festgestellt wurde, daß auch analysenreines Natriumchlorid feststellbare Bromid- bzw. Jodidmengen enthalten kann, muß für jeden neuen

Reagenzienansatz ein Blindwert in der eben beschriebenen Weise ermittelt werden.

c) Die Bestimmung von Fluor*:

Von den verschiedenen Verfahren für die maßanalytische Bestimmung des Fluors erwies sich die Methode von *Brunisholz* und *Michod*[9] als die brauchbarste.

Zur Absorption der Verbrennungsprodukte werden in den Kolben einige ml dest. Wasser gegeben. Nach dem Entfernen des Schliffstopfens säuert man die Lösung mit ca. 5 ml 0,01-n Salzsäure an, kocht zur Entfernung des Kohlendioxyds kurz auf, neutralisiert mit 0,01-n Natronlauge gegen Bromthymolblau als Indikator und gibt nach dem Umschlag auf grün gerade soviel Säure zu, daß die Lösung gelb bleibt (p_H 5 bis 6). Ein Überschuß an Säure ist zu vermeiden. Jetzt wird die Lösung mit der gleichen Menge Methylalkohol versetzt und 5 Tropfen Murexidlösung zugegeben. Man titriert mit 0,01-n Cer(III)chloridlösung, bis der Indikator von violett auf orange umschlägt.

1 ml 0,01-n $CeCl_3$ entspricht 0,1900 mg F.

Der Indikatorfehler ist gesondert zu bestimmen und in der üblichen Weise vor der Berechnung abzuziehen. Nach *Brunisholz* und *Michod* stören gleichzeitig vorhandenes Carbonat, Sulfat und Phosphat.

d) Die Bestimmung von Schwefel:

Sofern es sich um stickstofffreie Verbindungen handelt, kann man in dest. Wasser, dem 3 bis 5 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd zugesetzt werden, absorbieren und die entstandene Schwefelsäure direkt mit 0,01-n Natronlauge bestimmen. Ist neben Schwefel auch Chlor oder Brom vorhanden, so kann man nach *Milton* und *Waters* wie folgt vorgehen. Es wird ebenfalls in dest. Wasser mit 30%igem Perhydrol absorbiert und zunächst die Gesamtacidität (d. h. Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäure) bestimmt. Anschließend wird, wie bereits in der vorherigen Mitteilung beschrieben, mit neutraler Quecksilberoxycyanidlösung versetzt und das Halogen-Ion bestimmt. Ist in der Substanz jedoch auch Stickstoff vorhanden, so muß wie folgt vorgegangen werden.

Die Verbrennungsprodukte werden in 5 ml 1-n Natronlauge, die mit 3 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt wurden, absorbiert. Man läßt zur vollständigen Absorption 10 bis 15 Minuten stehen, entfernt dann den Schliffstopfen und kocht einige Minuten zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyds. Jetzt säuert man mit 7 ml 1-n Salzsäure an, kocht nochmals kurz auf, um jegliches Kohlendioxyd zu entfernen und versetzt mittels einer geeichten Pipette mit 10 ml 0,01-m Bariumchlorid-

* Diese Methode wurde auf Vorschlag von Herrn *P. Graf* für unser Schnellverfahren eingeführt und erprobt. Es sei ihm auch an dieser Stelle der Dank hiefür zum Ausdruck gebracht.

Tabelle 1

mg Substanz	% gefunden	% berechnet
Brombestimmung:		
Bromural:		
4,575	35,64	35,82
3,210	35,77	
3,375	35,60	
2,845	35,86	
Tribromphenol:		
9,619	72,27	72,48
3,190	72,60	
4,985	72,78	
$C_{19}H_{19}O_2N_2Br$:		
5,167	20,57	20,64
10,680	20,85	
Fluorbestimmung:		
m-Trifluor-methylbenzoesäure:		
7,002	29,90	29,98
14,680	30,08	
Trifluoracetyl-cyklohexamin:		
8,132	28,93	29,23
9,170	29,27	
1,3-Diimino-2,4-perfluorcyklohexan:		
13,325	56,62	56,30
Schwefelbestimmung:		
Thioharnstoff:		
3,760	42,09	42,09
4,344	42,05	
3,629	42,28	
Dimercapto-thiodiazol (technisch rein):		
4,023	63,11	64,02
3,705	63,07	
Sulfanilsäure:		
5,315	18,36	18,56
7,265	18,38	
5,669	18,30	
Sulfonal:		
3,588	28,00	28,09
4,858	28,02	
5,600	28,20	

lösung. Zur Einleitung der Fällung werden einige ml Alkohol zugegeben und der Kolbeninhalt 30 Minuten am Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit wird unter fließendem Wasser abgekühlt, 10 ml 0,01-m Komplexon-III-lösung zugegeben (geeichte Pipette), mit 6 bis 7 ml konz. Ammoniak alkalisch gemacht (pH soll nicht wesentlich unter 11 liegen) und nach Zugabe von 0,3 ml Metallphthalein-Indikator die Lösung mit Alkohol aufs Doppelte verdünnt. (Gesamtvolumen ca. 80 bis 100 ml.) Man titriert mit 0,01-m Bariumchloridlösung bis der Indikator von schwach grün auf grau bzw. hellblau umschlägt.

1 ml 0,01-m $BaCl_2$ entspricht 0,3206 mg S.

Die Einwaage ist so zu wählen, daß höchstens 2,2 mg S zu bestimmen sind, da sonst der verwendete Überschuß an Bariumchloridlösung für eine quantitative Fällung zu gering ist. Bei der Auswertung des Ergebnisses ist eigentlich mit der Differenz zwischen insgesamt zugegebener Bariumchloridlösung und Komplexon-III-lösung zu rechnen. Da jedoch von beiden vor der eigentlichen Titration je 10 ml zur Lösung zugegeben werden, kann direkt mit dem an der Bürette abgelesenen Verbrauch gerechnet werden. Auf größte Reinheit der verwendeten Geräte und des destillierten Wassers ist zu achten (vgl. [10, 11]).

Einige Analysenwerte sollen die Zuverlässigkeit der Fluor-, Brom- und Schwefelbestimmung unter Beweis stellen (Tabelle 1).

Zusammenfassung

Es wird eine Verbrennungsmethode beschrieben, um auf einfachste Weise in kurzer Zeit den Halogen- bzw. Schwefelgehalt organischer Verbindungen bestimmen zu können. Bei geringstem apparativem Aufwand können mit den empfohlenen maßanalytischen Verfahren genaue Analysenwerte erhalten werden, die innerhalb der üblichen Fehlergrenze von $\pm$ 0,3% liegen.

Summary

A description is given of a combustion method, which accomplishes in most simple fashion and in a short time the determination of the sulfur or halogen content of organic compounds. Little apparatus is required, and by following the recommended titrimetric procedures accurate analytical results are obtained, which lie within the usual limits of error: $\pm$ 0.3%.

Résumé

On décrit une méthode de combustion qui permet de déterminer la teneur en halogène ou en soufre de combinaisons organiques de la façon la plus simple et dans un temps très court. Avec un appareillage réduit au minimum, et par l'emploi des techniques titrimétriques recommandées, il est possible d'obtenir des résultats analytiques dont les erreurs sont en deçà des limites habituelles de $\pm$ 0,3%.

Diskussion

H. *A. Dirscherl* (Darmstadt): Ich bin über die Einfachheit der Methode erstaunt, doch möchte ich noch fragen, wie es mit der Anwendung auf flüssige Proben steht.

H. *W. Schöniger:* Wir haben Flüssigkeiten, deren Kp. bei 100° und darunter liegt, in einer kleinen Kapillare, die in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen war, eingewogen und diese in dem Papier unmittelbar vor der Zündung zerdrückt und in den Kolben eingeführt. Das hat sich noch bewährt. Aber bei einem Kp. unter 50° geht das nicht mehr. — Andrerseits möchte ich darauf hinweisen, daß sich das Verfahren auch im Halbmikromaßstab mit Einwaagen von 20 bis 40 mg anwenden läßt. Man muß dann einen 500-ml-Kolben verwenden, um genügend Sauerstoff zur Verfügung zu haben.

H. *A. Dirscherl:* Dazu möchte ich bemerken, daß wir die Methode kurz nach der Veröffentlichung in unserem Laboratorium im Halbmikromaßstab eingeführt haben. Wir führen die Titrationen potentiometrisch durch und haben ausgezeichnete Erfahrungen gesammelt. Auch bei hoch halogenierten Substanzen, wie z. B. Hexachlorcyklohexan, kann man die Bestimmung mit einer Fehlergrenze von $\pm 0{,}3\%$ durchführen.

H. *H. Gubser* (Basel): Die Methode löst vor allem das Problem der Bestimmung von Chlor neben Brom direkt ideal. Man kann die Brombestimmung jodometrisch vornehmen und das Gesamthalogen auf irgendeine andere Art bestimmen.

H. *G. Beck* (Bern): Die Methode ist nur für gewisse Körperklassen anwendbar; denn man beobachtet ab und zu Ausscheidung von Kohlenstoff, d. h. nicht vollständige Verbrennung. — Haben Sie auch sehr hoch halogenierte Substanzen erfaßt?

H. *W. Schöniger:* Die höchsthalogenierte Substanz, die uns als Test zur Verfügung stand, war Chloramin. Sie ließ sich ohne weiteres analysieren. — Wenn die Flamme bei der Verbrennung die kalte Glaswand berührt, so scheidet sich dort Ruß ab. Wir haben aber bisher nie die Erfahrung gemacht, daß hierdurch eine Beeinträchtigung der quantitativen Ergebnisse eintritt. Dennoch wird man tunlichst zu vermeiden trachten, daß die Flamme an die kalte Glaswand kommt, und vor allem für genügend Sauerstoff sorgen müssen. — Wie stark halogenhaltig sind Ihre Verbindungen?

H. *G. Beck:* Ich habe u. a. auch Hexachlorcyklohexan versucht, um die Methode zu prüfen, und dabei zu niedrige Werte erhalten.

H. *A. Dirscherl:* Mehrkernige aromatische Verbindungen neigen natürlich zu starker Rußentwicklung. Wir konnten aber keinen nachteiligen Einfluß auf die Resultate feststellen. Auch das Naphthylsulfurylchlorid, das mit ziemlicher Rußentwicklung abbrennt, liefert exakte Halogenwerte. Scheinbar gehen die Halogenkohlenstoffbindungen auch dann auseinander, wenn sich Kohlenstoff abscheidet.

Literatur

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.
[2] *F. Vieböck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 496 (1932).
[3] *T. Leipert*, Biochem. Z. **261**, 436 (1933).
[4] *R. F. Milton* and *W. A. Waters*, Methods of Quantitative Organic Micro-Analysis. London: E. Arnold. 1949. S. 88.
[5] *G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann* und *G. Schwarzenbach*, Helv. Chim. Acta **37**, 113 (1954).

[6] *M. Kolthoff*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 75 (1937).
[7] *G. Kainz*, Mikrochem. **38**, 124 (1951).
[8] *H. Ballczo* und *G. Mondl*, Mikrochem. **36/37**, 1002 (1951).
[9] *G. Brunisholz* und *J. Michod*, Helv. Chim. Acta **37**, 598 (1954).
[10] *G. Schwarzenbach*, Die chemische Analyse. Bd. 45: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Enke. 1955.
[11] *H. Flaschka*, Fortschr. chem. Forsch., **3**, 253 (1955).

Research Laboratory, Courtaulds, Ltd., Maidenhead, Berks.

Some Further Deliberations on the Rapid Combustion Procedure

By

G. Ingram

With 5 Figures

(Received March 28, 1955)

Five years have now elapsed since I last had the opportunity of presenting details of the rapid combustion procedure of ultimate organic microanalysis to an international gathering of analytical chemists[1]. During this intervening period the method has been extended to the determination of nitrogen in organic substances, and considerable informative data has been accumulated following the further routine use of rapid combustion methods for the determination of carbon and hydrogen, halogens and sulphur, and nitrogen by the new procedure. Some of this experimental work has been published, and I refer here to the apparatus constructed for the determination of halogens and of sulphur, together with some detail of their estimation after combustion of the organic material[2]; the apparatus and procedure for the determination of nitrogen[3]; and finally, some work carried out to establish other uses for the manganese dioxide in combustion methods of analysis[4].

Almost eight years have passed since the technique of rapid combustion on the micro-scale was first developed on a satisfactory basis by the utilisation of the baffle chamber combustion tube. I feel that now is the appropriate time to present an assessment of the technique, to record some further interesting facts about it, and to describe certain changes in procedure, or in design of the basic apparatus made necessary in the light of experience gained.

Apparatus Design

In the proto-type of apparatus the baffle chamber of the combustion tube was arranged in a vertical position in front of a boxed panel housing the flowmeter, scavenging train, and the furnace controls. While this

arrangement produced a compact and symmetrical unit, it was found that the vertical furnace of the type required suffered a drawback, notably that the hot element coils, being also vertical, rapidly sagged in their alumina tube supports due to expansion, and because of the consequent localised heating the element fused under the greater heat produced. For this reason, and because a more simplified unit was required suitable for manufacture by makers of scientific apparatus, the components were rearranged in a different form.

The chamber furnace, the short furnace heating the roll of silver gauze within the outlet section of the combustion tube, and also the preheater furnace are now arranged to lie on top of a case of suitable dimensions. Within the case are housed the driving mechanism of the combustion burner, the scavenging tubes in their housing block, and the furnace controls.

The flowmeter originally described has now been replaced by a rotameter calibrated to indicate an oxygen flow-rate of 50 ml per minute.

The above alterations have been made to the halogen and sulphur combustion unit, and the rapid nitrogen estimation apparatus also has the furnaces assembled in a horizontal position.

The combustion tube design remains unaltered, but for the introduction of a constriction in the vaporisation section where it is sealed to the baffle chamber. This slight modification prevents the layer of quartz wool situated in the tube from being pushed into the chamber at any time.

Carbon and Hydrogen Determination

Combustion Procedure

Little change in analytical procedure has been necessary. The combustion procedure as outlined in previous publications has been found highly satisfactory in every way, and at no time have incorrect results been obtained because the combustion technique involved has failed to convert completely all carbon and hydrogen into their oxidation products of carbon dioxide and water. In fact, by extending the combustion time by about 20 minutes it has been possible to determine carbon and hydrogen with samples of 10 to 30 mg, thereby placing the rapid method within the so-called "semi-micro" range of procedure. For this larger scale method it was necessary to use absorption tubes having tubular diameters of 7.5 to 8 mm.

Undoubtedly the success of this rapid combustion principle is entirely due to the design of the baffle chamber, in which complete oxidation of organic vapours take place by reason of the turbulent flow created by the baffle plates within the chamber. This turbulence effectively mixes the decomposing organic material with oxygen at a temperature of 900° C to

promote quantitative conversion into carbon dioxide and water. At no time is there a high concentration of organic decomposition products in the chamber, because the condition of the combustion method is such that, owing to the fast oxygen flow, vapour is continuously entering the chamber highly diluted with oxygen. No matter what the combustion characteristic of a sample being burned, whether it is a high melting substance, a low melting one, or a volatile material, each will be vaporised with the utmost efficiency, because the initial heating of the substance within the sample container does control the decomposition rate of a particular sample. This control aspect of the combustion is no tedious task, for it permits the vaporisation of volatile substances like ether or carbon disulphide, and their quantitative oxidation to be completed within 10 minutes. I cannot name any other combustion method which would permit in this short time the total combustion of volatile samples. Certainly, the types of compound exampled would not be combusted without some loss if subjected to the *Pregl* procedure in a similar combustion time.

It has been said, and I quote here from a recent publication by *Zacherl*[5] "that the so-called *rapid combustion method* should be considered in all seriousness and that, under certain conditions it will prove a most advantageous method". Let us examine for a moment the advantages in the light of further experience gained over the past five years. In my opinion, the most outstanding advantage is one of speed. In my laboratory with ideal balance conditions, we have been able to carry out complete analyses in 25 minutes with a repeatable accuracy of $\pm$ 0.05 per cent for carbon, and $\pm$ 0.1 per cent for hydrogen, these figures being related to theoretical percentages. The second advantage is one of manipulation simplicity. In this I refer to the principle of combustion, whereby no tube packing of auxiliary oxidant or catalyst is employed, needing the necessary periods of conditioning after packing as required in the *Pregl* method. Neither is lead dioxide used to retain nitrogen oxides. When a combustion unit has been left idle even for a month, it may be brought to a working condition within an hour once the furnaces have reached their operating temperatures. It is only necessary to replace the scavenging tube reagents. There is no need to refill the manganese dioxide absorption tube provided its connecting tubes have been kept closed out of contact with the atmosphere.

In 1950 the opportunity arose to test the method out at an instructional Summer School in Analytical Chemistry, organised by the London Section of the Royal Institute of Chemistry. At this course, 36 students, all analysts who had little or no previous experience of micro combustion work each had 4 hours only in which to practice the rapid combustion method for carbon and hydrogen. The aim of the experiment was to see if the inexperienced could combust samples satisfactorily by the new

technique. Experienced assistants carried out all weighings of samples and absorption tubes, since obviously the students would not learn the associated procedures in so short a time. Accordingly they only carried out the combustion and its associated manipulations. Each student was given notes of the method, and a demonstration analysis was performed in the first instance by the instructor. Then each student carried out 3 consecutive combustions, and in doing so, attached the weighed absorption tubes and inserted the sample in the combustion tube each time.

The result of this test was phenomenal in that 29 students combusted their samples correctly, obtaining carbon and hydrogen values within $\pm$ 0.3 per cent of the theoretical figures, 5 obtained results within 0.5 per cent, and the remaining 2 students' results were well outside the limits of error allowed.

The inference to be concluded from this test is that, unquestionably, the rapid combustion technique can be acquired in a very short time; in fact much more quickly than is possibly by any other method. Further confirmation of this point has been obtained since, and there is every indication that once the weighing and absorption tube wiping techniques have been mastered, beginners invariably obtain accurate results within a single working day. I have not known of a single case where a beginner has completely mastered the *Pregl* combustion technique in the matter of a few hours. Undoubtedly then, a third advantage over other methods is one of acquirability of combustion technique, and some analysts in the British Isles who have taken up micro-analysis for the first time have chosen the rapid combustion method for this reason, and the fact that the procedure is a simple and rapid one. Others who have practised the *Pregl* technique for some while have installed a rapid combustion apparatus in their micro laboratory. There are now more than a dozen laboratories operating the method for routine purposes with complete satisfaction. These users are associated with university, industrial, and research association laboratories, and Government laboratories. There is every indication that this number will increase in the near future now that suitable apparatus is being manufactured by a number of scientific apparatus makers. I know of isolated cases where beginners have failed at first attempts to substantiate some of the claims I have made regarding the method. These failures were traced either to faulty constructed apparatus, notably in the construction of the combustion tube, or to incorrect combustion technique. One user of the rapid combustion procedure[6] has reverted to the *Pregl* procedure after some experience, but the method in question was that described by *Colson*[7], which utilises a coil type of combustion tube, and lead dioxide for the retention of nitrogen oxides. This author found it necessary to insert an additional layer of lead dioxide between the absorption tubes because high carbon figures were obtained through

some nitrogen oxides passing unabsorbed through the first layer of reagent. It was for the fact that large amounts of lead dioxide was required, that the previous worker stopped using the rapid method.

Nitrogen Oxide Removal

The method of nitrogen oxide removal by external retention at room temperatures by means of manganese dioxide eliminates all the sources of error attributed to lead dioxide used for the same purpose in the *Pregl* method. It has been claimed by *Cropper*[6] that manganese dioxide has a rather poor relative capacity of about 75 mg of nitrogen dioxide per 6 g of material. This author has recommended a preparation of lead dioxide made from lead acetate and sodium hypochlorite, which has a relative capacity of up to 1000 mg of nitrogen dioxide. Since it was found that different products of lead dioxide also had varying and sometimes poor relative capacities towards nitrogen dioxide, it may be assumed that the preparation of manganese dioxide tested was also of poor quality. According to *Cropper* therefore the inference is that manganese dioxide is not a good absorbent to use particularly in the rapid method because of its suspected short life. This opinion is contrary to use evidence with precipitated material, the recommended reagent[8], which has a reasonable length of life in the absorber containing about 2 g of manganese dioxide. The best product is obtained by treating a solution of manganese sulphate with ammonium persulphate[9]. It must be remembered too, when considering this question of nitrogen oxide retention that under rapid combustion conditions nitrogen oxide formation is in most cases only a fraction of the nitrogen contents of organic compounds. It has been shown recently[4] that where nitrogen is linked to hydrogen or carbon in the molecule the percentage conversion is between 2 to 12 per cent, and generally not more than 0.2 mg of nitrogen dioxide is produced during combustion, an amount which appears to be independent of the nitrogen content or weight of sample taken. When linked to oxygen the percentage conversion to nitrogen dioxide is between 40 to 70 per cent. The mechanism of the reaction between manganese dioxide and nitrogen dioxide appears to be:

$$MnO_2 + 2\,NO_2 \longrightarrow Mn(NO_3)_2$$

since a 96 per cent conversion to nitrogen dioxide was obtained on burning nitro-compounds over platinum in the rapid combustion apparatus. In these experiments the gas was absorbed by manganese dioxide in an absorption tube, and weighed.

Evidence accumulated over the past five years has revealed that the average life of a manganese dioxide filling of about 2 g in the special absorber is about 150 nitrogenous compounds. The records also show that only one conditioning combustion of a nitrogenous substance is

required to prepare a new filling for actual analysis use. Further, in every case of reagent replacement, the tests carried out immediately following the one conditioning combustion have been correct to within $\pm$ 0.2 per cent for carbon. Only very occasionally has it been necessary to apply a blank correction to the carbon dioxide tube, and this invariably has been traced to another source and not to nitrogen dioxide passing the column of reagent in the absorber, as appears to be the case, according to *Cropper*, with lead dioxide.

The evidence presented indicates the enormous advantage offered by the use of manganese dioxide in combustion analysis. It can well compete with lead dioxide in all respects, since a properly selected reagent prepared as recommended[8, 9], will not retain carbon dioxide; does not yield a significant "carbon blank" until its useful life has been passed; replacement and conditioning is accomplished in a fraction of the time (ca. 2 hours) required by lead dioxide, and of course replacement is afforded without the necessity of packing a new combustion tube.

Absorption of Carbon Dioxide and Water

It seems that many microchemists do not favour the use of the *Flaschenträger* absorption tube because of the apparent danger of the stoppers becoming loose or being pulled out during wiping. While this possibility exists, it occurs only through careless handling of the tubes, or when the construction of the stoppers are faulty or not properly greased. For those who prefer it, *Pregl* absorption tubes may be used, but with the proviso that the bore-size of the capillaries of their connecting tubes are greater than the specified dimension of 0.25 mm. This is important, since too fine a bore of capillaries will cause some resistance in the gas flow. A bore-size of 0.30 $\pm$ 0.01 mm has been used with success, and tests have shown that the larger bore does not increase the diffusion potential. It is necessary to use a *Mariotte* bottle to off-set the resistance caused by the capillaries of the *Pregl* tubes.

Of equal importance, is the necessity to keep the capillary and bell chamber of the water absorption tube warm to prevent the condensation of water vapour at these two points. If condensation occurs, then some nitrogen oxides will be retained by the water to yield high hydrogen figures through the formation of nitric acids, which remain in the desiccant layer in the absorption tube. For the same reason on no account must cotton wool be used as the retaining plug for the desiccant, for the material will also retain water. Glass, or preferably quartz wool must be used in place of cotton.

In the previous discussion on the absorption of nitrogen oxides it was pointed out that the carbon blank was negligible, being never more than 0.01 mg unless carbon dioxide was passing the scavenging tubes.

With the apparatus in my laboratory the water blank has ranged from 0.02 to 0.1 mg. Experience has traced this variable blank to a number of causes, but a particular value is definitely constant for a given desiccant filling in the scavenging tubes. For example, if a particular blank value was + 0.05 mg, then this figure remained permanently so within ± 0.01 mg until the desiccant in the scavenging tubes became exhausted or was itself replaced by fresh reagent. Blank values above 0.05 mg have been traced to a temperature difference in air surrounding the scavenging tubes and the absorption tubes. The proto-type of apparatus afforded this difference by reason of the component layout, where the air in close approximation to the scavenging tubes was hotter by some 8° C. A second cause of the rather high blank values was traced to the use of water in the pressure regulator and in the flowmeter. With the new assembly where the flowmeter has been replaced by a rotameter to measure the oxygen flow, and by omitting the pressure regulator altogether, the blank for water has been reduced considerably. Since using the new apparatus a third source of water blank was apparent. It has been found that the state of the desiccant (magnesium perchlorate) greatly affects the blank value, for its efficiency towards water uptake varies from batch to batch of reagent. A very dry product has yielded a blank figure of not more than + 0.02 mg which rose to 0.05 mg after the same batch of the reagent was allowed to come in contact with the atmosphere for a while to pick up water from the air. For the attainment of low blank values it is therefore essential that only fresh and extremely dry desiccant should be packed into the scavenging tubes, and of course in the water absorption tube. It has been possible to omit the pressure regulator by using a more efficient type of screw-clip to control the supply of oxygen to the apparatus.

It has been stated[10] that wiping the absorption tubes has a tendency to cause high results, and that more accurate and equally precise results are obtained by not wiping the tubes before weighing. Accordingly, with the aim of speeding up the weighing time in the rapid method, this aspect of procedure has been examined using the *Flaschenträger* tubes. The results obtained in omitting full wiping of the tubes has confirmed that in fact elimination of the procedure tends to give more accurate and consistent carbon and hydrogen figures. The procedure now used consists of wiping the tubes fully prior to conditioning them at the start of a daily series of analyses. From then onwards they are handled with gloved hands and forceps, and only the connecting tubes and the knobs of the stoppers are wiped before weighing. The water tube is cleaned first as mentioned, and after opening the tap momentarily to release excess pressure within the tube, it is placed on the pan of the balance. The carbon dioxide absorption tube is treated in the same manner, and placed on a glass stand inside the case of the balance. The total time

taken for this procedure is about 2 minutes. The water tube on the balance pan is counterpoised, and weighing commenced in 5 minutes time. The carbon dioxide tube may then be weighed. In this way it has been found that both tubes may be weighed within a total time of 10 minutes when the balance is sited in ideal conditions.

Conclusions

The further experience gained in my own laboratory, and by certain other workers using the rapid method for the routine determination of carbon and hydrogen has provided ample proof of its reliability under all conditions. Without a doubt the rapid combustion procedure is far superior to any other method developed. This superiority is claimed on the grounds of rapidity and of simplicity, the results being as accurate as those obtained with the *Pregl* method. The procedure is less tedious as regards the combustion and maintenance of the apparatus. The principle involved permits the elimination of lead dioxide for the retention of nitrogen oxides, an important advantage in the light of the potential error source of the reagent. Use of manganese dioxide has proved a highly efficient and simple means of nitrogen oxides removal, as it operates at room temperatures and externally in a readily replaceable absorber.

It has been shown that proficiency in the rapid method of combustion may be acquired in but a few hours practice, a notable consideration in University and Technical colleges, where it is considered an impracticable proposition to provide instruction in *Pregl* ultimate organic analysis because of the length of time necessary to gain the required efficiency.

A greater number of determinations may be carried out during a working day. Operating costs are considerably lower, fewer reagents are required, and time is saved servicing the apparatus. While the cost of the combustion tube is high, costing in the region of £12, the chamber section of the tube may be used indefinitely with proper care, for only is it necessary to replace the vaporisation and silver gauze sections of the tube when the occasion arises. One such baffle chamber of a combustion tube has served about 3000 analyses before it was discarded.

Determination of Halogens

Recent work on the estimation of halogens has been mainly concerned with the potentiometric determination of chlorine and bromine following decomposition of the organic material in the rapid combustion apparatus[2]. The amplified titration method of *Van der Meulen*[11] for bromine, by its oxidation to bromate, has also been used satisfactorily on the micro scale following the method of *Alicino* et al.[12]. From this work and previous experience of titrimetric procedures it has been possible to arrive at certain conclusions regarding these finishes.

The argentometric method employing potentiometric indication of the end point has been studied in some detail for the reason of its possible advantages of quickness and simplicity of procedure. In the light of earlier experience of macro titrations, and later with published micro methods it was apparent that certain aspects of the procedure on the reduced scale needed examination. A criterion of a potentiometric procedure is that the potential-difference point should remain constant during a series of titrations. In routine work it would be particularly convenient to be able to set the potentiometer at the required potential derived previously from a calibration curve titration. Then simply to add titrant until the instrument indicates that the equivalence point has been reached. When titrating chlorine ion with silver nitrate in this manner, a variance of more than 3 millivolts from the potential-difference point introduces a considerable error. If it is necessary to plot a complete curve to obtain the equivalence point, or even to plot that part of it before and after the expected end point, i. e. by plotting E/V against volume of reagent added, then the procedure loses its value as a rapid method of finish.

Several potentiometric systems for titrating halogen with silver nitrate have been described for use on the macro scale and on the micro scale. The macro procedure of *Haslam* and *Soppet*[13] was selected for study on the smaller scale because of its apparent simplicity. The electrode-pair used consisted of clean silver wire, the reference electrode of silver wire being immersed in an excess of silver ions in a solution made to contain 64 ml of a saturated solution of sodium sulphate, 6 ml of 2 N nitric acid, 30 ml of 0.1 N sodium chloride, and 30.1 ml of 0.1 N silver nitrate.

On the micro scale range of titration using the reference solution of *Haslam* and *Soppet* it was found that the potential of the system was not too reproducible, but varied during consecutive titrations. Part of the cause of this trouble was eventually traced to the fact that the solution on storage deposited crystals of sodium sulphate, and sulphate also crystallised out in the reference electrode solution tube. To overcome this source of error other reference solutions were examined, and one was eventually adopted which differed from the *Haslam* and *Soppet* solution in that a 1 N solution of sodium nitrate was used instead of the saturated solution of sulphate.

During the exploratory investigation two important points of procedure have emerged in the study of the potentiometric titration of halide, which were found to influence the reproducibility of the potential, and hence the equivalence point of the titration. In the first place, it was found that the surface of the indicator wire should be clean and not be allowed to become coated with silver halide. If the surface is not bright

then the potential of this indicator wire will not in consecutive determinations produce the correct equivalence points to within $\pm$ 0.03 ml of 0.01 N silver nitrate solution. After a series of titrations the silver coil must be wiped clean, polished, and left to soak in distilled water overnight. Before any further determinations a calibration curve should be prepared in the manner described later.

The second point that emerged was that the volume of solution must be constant, but more important still, the concentration of electrolyte in the solutions titrated must be very similar to the concentration in the calibration curve solution. It was found that unless controlled quantities of absorption solution were used, the potential variance was outside the range of $\pm$ 3 millivolts. Various absorption solutions for halogens were examined in order to find one most suitable for subsequent potentiometric titration with silver nitrate using the modified *Haslam* and *Soppet* reference solution. The absorption solution selected was a mixture of sodium bisulphite and hydroxide solutions, which absorbed quantitatively chlorine and bromine, produced as their free elements by the rapid combustion procedure. No evidence has been obtained that halogen acids or other oxidation halogen products other than the free elements are formed under the rapid combustion conditions.

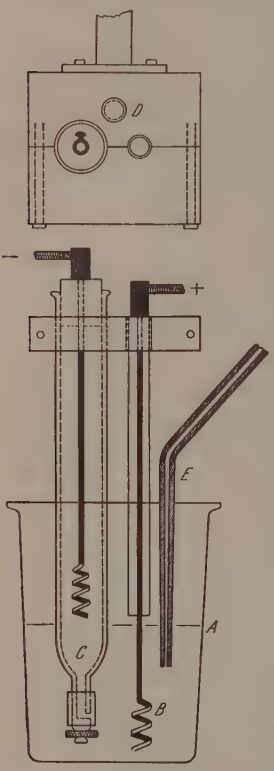


Fig. 1. *A*. 100-ml-Beaker
B. Indicator electrode
C. Reference electrode
D. Air delivery tube
E. 5-mlmicro-burette

The Titration Assembly

The vessel for the titration solution is a tall-form 100-ml beaker provided with a graduation mark at the 40 ml volume. The beaker is supported in a retort ring clamped to a stand, which also supports the electrodes as illustrated in Fig. 1. The two electrodes are fixed in a split block of insulating material, which is attached to the stand by means of a metal rod and clamp permitting its adjustment in a vertical direction.

The silver indicator electrode is made from 0.05 inch diameter wire coiled for 4 turns, about 5 mm in internal diameter, which is immersed in the halide solution. The free end of the wire is provided with a terminal

and a lenght of screened wire to connect the electrode to the positive terminal of the potentiometer.

The reference solution is contained in the type of tubular vessel supplied by the Cambridge Instrument Company, which is provided with a ground-glass sleeve at its lower end to make contact in the titration vessel. Its silver wire electrode is coiled as shown and passes up through a piece of capillary tube, which is positioned in the mouth of the tubular vessel with a rubber bung. The silver wire required has a thickness of 0.05 inch. Its free end is provided with a terminal and is attached to the negative terminal of the potentiometer with screened wire.

During a titration the solution is stirred effectively by means of a moderate stream of air, this being the better form of agitation. The air delivery tube is held in the insulating block.

The potentiometer used in this work was a Cambridge battery operated pH meter provided with a millivolt range.

Reagent Solutions

Reference electrode solution. 64 ml of 1 N sodium nitrate, 6 ml of 2 N nitric acid (prepared from M. A. R. concentrated acid), 30 ml of 0.1 N sodium chloride, and 30.1 ml of silver nitrate are mixed together. The precipitate is allowed to settle, and the clear solution is decanted into a brown-glass bottle.

Halogen absorption solution. 3 ml of a 35% w/w sodium bisulphite solution (M. A. R.) are mixed with 6 ml of 1 N sodium hydroxide solution. This amount of reagent will suffice for about 3 determinations.

Hydrogen peroxide. 100 vol. M. A. R.

Standard solutions. 0.01 N solutions of silver nitrate, sodium chloride or sodium bromide.

Nitric acid. 1 N solution prepared from M. A. R. acid.

Sodium hydroxide. 1 N solution.

Methyl red. 1% solution.

Analysis Procedure

The tubular vessel is filled with reference electrode solution, preferably some hours before carrying out titrations, and a little of the liquid allowed to drain out through the hole situated at the lower end of the tube. This is performed by easing the ground-glass sleeve, and its surface then becomes wetted with the solution. A titration vessel is filled to the mark with distilled water, and both electrodes are immersed in it for some hours. The calibration curve titration may then be carried out.

Calibration titration. 2 ml of the halogen absorption solution and

20 ml of distilled water are measured into the titration beaker together with an accurately measured quantity (3 to 5 ml) of the standard halide solution. 2 to 3 drops of methyl red indicator, and 7 to 8 drops of 100 vol. M. A. R. hydrogen peroxide are added to the mixture with stirring, to destroy the bisulphite. The resulting acid solution is now neutralised with 1 N sodium hydroxide added dropwise from a pipette. Then 2 drops more of hydrogen peroxide are added, which should produce no further acidity, indicating that all the bisulphite has been removed. It is important that all the bisulphite is destroyed, for its presence during a titration alters the potential difference by some few millivolts. Finally, the glass stirring rod is rinsed down into the beaker with distilled water, and more water is added to bring the volume in the beaker to 40 ml.

The electrodes are raised from the beaker containing water, which is removed and replaced by the titration beaker containing the halide solution. The electrodes are lowered into the solution, air is bubbled through it, and 2 drops of 1 N nitric acid are added to the solution. After waiting about 1 minute, the potentiometer is adjusted, but before commencing the titration it must be ascertained that the electrode system has settled down completely. When this is so, silver nitrate is added in 0.2 ml increments, reading off the potential after each addition, until almost all the required volume of titrant (to within 1 ml) has been added. Then the increments are reduced to 0.1 ml volumes until the equivalence point has been passed as shown by the rise in potential. Finally, the silver nitrate increments are increased to 0.2 ml until a further 2 ml of titrant has been added. The potential difference corresponding to the equivalence point is then derived from a curve constructed by plotting potential changes against volumes of silver nitrate. Typical curves are shown in Fig. 2 in which sodium chloride and sodium bromide was titrated with 0.01 N silver nitrate solution.

Estimation of halogen in organic compounds. The absorption solution consisting of 3 ml of bisulphite solution and 6 ml of 1 N sodium hydroxide is transferred from a 10 ml measuring cylinder to the bead absorber, and the bead surfaces wetted with the reagent. Then 7 ml are run out through the tap into the cylinder, leaving 2 ml of the solution in the absorber. Thus charged, the absorber is attached to the combustion apparatus and the sample is burned in the manner described in a previous paper[2].

On completion of the combustion the absorber is disconnected as described, and its contents are rinsed out with distilled water into the titration beaker. About 30 ml of combined liquid should be collected. The halide solution is now treated with 7 to 8 drops of 100 vol. hydrogen peroxide to destroy the excess of bisulphite, it is neutralised with 1 N sodium hydroxide, then made slightly acid with 1 N nitric acid, and the volume made up to 40 ml with destilled water. This sequence of operations

is carried out in the same manner as described above for the calibration curve. The titration beaker is next placed in the ring stand, the elec-

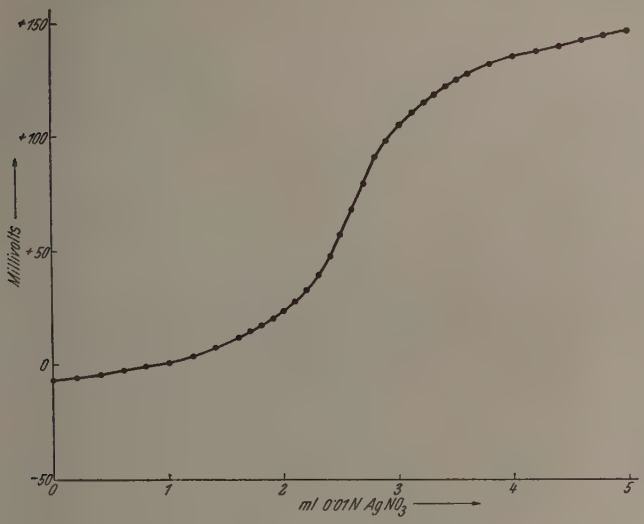


Fig. 2 A. Chloride Curve. Titration of 0.940 mg Cl. Found: 0.932 mg Cl

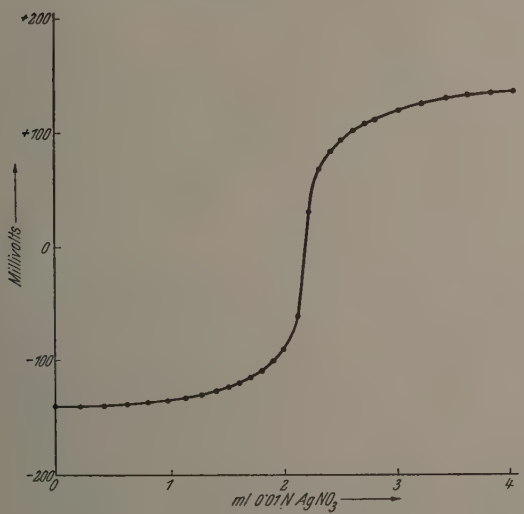


Fig. 2 B. Bromine Curve. Titration of 0.173 ml Br. Found: 0.172 ml Br

trodes are lowered into the solution, and the titration with silver nitrate carried out until the potentiometer reading indicates by the potential obtained, that the equivalence point has been reached.

Results for halogen (chlorine and bromine) decomposed by the rapid combustion procedure, and the estimation completed by the potentiometric procedure described has given results to within $\pm$ 0.3 per cent of the theoretical figures. A typical curve obtained following the combustion of 3.851 mg of p-chlorobenzoic acid is shown in Fig. 3. The percentage chlorine found was 22.42, the theoretical being 22.65 per cent.

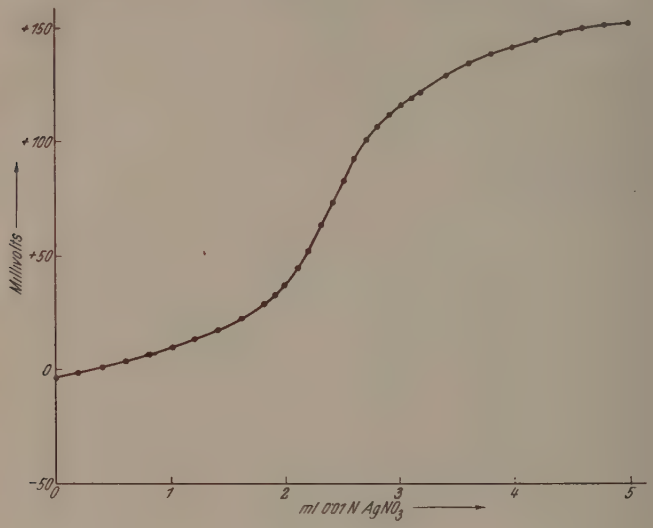


Fig. 3. Chloride Curve

Determination of Trace Amounts of Halogen

As it was established that halogen could be determined satisfactorily by the potentiometric method, attention was next directed to the titration of even smaller amounts of halogen, quantities which would fall in the ultramicro range. For this work the modified *Haslam* and *Soppet* electrodes were adopted to operate with a volume of 2 ml or less of halide solution. The object of this investigation was to attempt the determination of trace quantities of halogen, notably chlorine, using but 10 to 15 mg of sample in the rapid combustion apparatus. This part of the paper reports the preliminary work only, namely the potentiometric estimation of chlorine in a simple halide solution in the concentration range of 0.01 to 0.1 mg of Cl.

Titration Apparatus

The electrode system developed for the titration of 0.1 mg or less of chlorine is shown in Fig. 4. The reference silver wire (0.025 inch in diameter) is immersed in a piece of 3.5 mm bore glass tubing, 50 mm long, which is drawn down to a capillary taper 25 mm long. Conduction is obtained by sealing in the capillary tip a short asbestos fibre as described by *Dole*[14]. The reference solution used for milligram analysis is employed, and is placed in the tube with a capillary pipette. Air bubbles in the capillary tube above the asbestos fibre is removed by means of suction applied at the narrow end. The indicator silver wire is made from an 85 mm length of 0.05 inch diameter wire. Both electrodes are clamped in a split block of insulating material which is fixed to a stand by a rod provided with an arrangement to permit vertical adjustment.

The titration beaker had a capacity of 5 ml. Stirring was accomplished by means of a fine stream of air bubbles. For the titration, 0.01 N silver nitrate solution was employed, being delivered from a 0.5-ml syringe burette. The Cambridge pH meter was employed to measure the potential during the titrations.

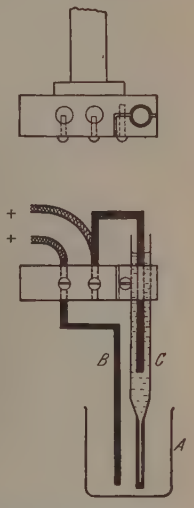


Fig. 4. *A*. 5-ml Beaker
B. Indicator electrode
C. Reference electrode

Results

The graph given in Fig. 5 was obtained by titrating 0.077 mg of sodium chloride in a 2 ml volume containing 0.03 ml of 1 N nitric acid. As was to be expected, the potential reproducibility was not too good, being variable over a range of $\pm$ 10 millivolts. However, excellent reproducibility of results was obtained by plotting a curve for each titration, and agreement to within $\pm$ 0.0002 mg Cl was obtained.

Conclusions

The potentiometric procedure is superior to other titrimetric methods for routine analysis where a large number of chlorine and bromine determinations must be carried out daily. It can be applied to substances containing either sulphur or nitrogen, or both, and when mixed halogens are present in the sample.

The mercuric oxycyanide method[15, 16] following the recent modified procedure of *Belcher*, *Macdonald* and *Nutten*[17] for chlorine is also recommendable, but it is more time consuming than the potentiometric titration with silver nitrate. However, for occasional estimations of chlorine and bromine the mercuric oxycyanide method is perhaps more convenient.

Bromine, when present in amounts below 10 per cent, and when the quantity of sample is too limited to be able to take a larger weight

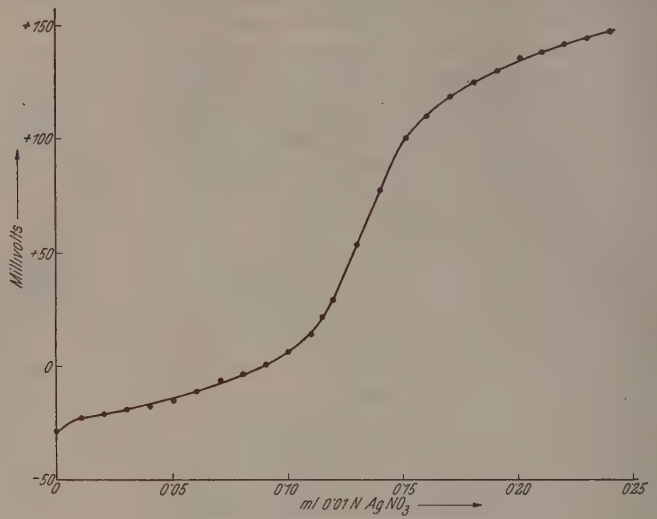


Fig. 5. Titration of 0.047 mg Cl in volume of 2 ml

of substance than is normally used, is better estimated by the amplified method of *Van der Meulen*[11] adopting the procedure of *Alicino*, *Crickenberger* and *Reynolds*[12], but using a 50 per cent solution of sodium formate[17] to destroy the excess of hypochlorite used to oxidise the bromine to bromate. For these estimations it is necessary to use a strong solution of hydrogen peroxide in the absorber, otherwise some halogen will be lost. The absorber is best charged with 2 ml of 30 vol. hydrogen peroxide, or weaker peroxide may be used combined with 1 N sodium hydroxide in the proportion of 2 parts peroxide to 6 parts sodium hydroxide. Prior to estimation of the bromine the excess hydrogen peroxide must be destroyed by means of platinum black deposited on platinum foil. For chlorine, it is only necessary to boil the solution before titration.

The best method for estimating iodine is to absorb the combustion products in 1 N sodium hydroxide, and to determine the iodine by the *Leipert* method[18], by its oxidation to iodate with bromine, completing the estimation by liberation of iodine after addition of potassium iodide, which is titrated with standard thiosulphate solution.

With regard to the determination of trace amounts of chlorine, bromine and iodine in organic compounds, the use of amplification procedures for bromine and iodine would appear to facilitate their estima-

tion following a rapid combustion decomposition. Chlorine is much more difficult to determine utilising an amplification procedure. This aspect has been examined by *Belcher* and *Goulden*[19], but would not appear to be very accurate for trace determinations, i. e. for amounts of chlorine below 0.1 mg. The potentiometric method appears very promising and work is continuing to place the method on a satisfactory basis using the rapid combustion procedure to decompose the sample. The method proposed is to collect the halogen combustion products in the absorber with hydrogen peroxide in the normal way, to concentrate the solution after neutralisation with alkali, and to titrate the resulting halide with silver nitrate by the method already described.

Determination of Sulphur

Sulphur is rapidly and accurately determined by the rapid combustion procedure when the samples contain no other acid producing element, by converting the sulphur combustion products to sulphuric acid by means of hydrogen peroxide, and to titrate the acid so formed with standard 0.01 N alkali. When halogen or nitrogen are present in addition to sulphur, the simple titration procedure cannot be used. When this is the case it is usual to proceed to the gravimetric finish with all its disadvantages. While such mixtures can be dealt with by indirect titration methods, or by using the recent 4-amino-4′-chlorodiphenyl complex titration method for sulphate ion developed by *Belcher*, *Nutten* and *Stephen*[20], a more rapid direct method would be an advantage. The classical method of *Dennstedt* of absorbing sulphur oxides on heated silver provides a rapid and simple method of approach when combined with a titration finish. Some micro scale methods have been described which are based on the *Dennstedt* principle. *Huffmann*[21] for example absorbed the sulphur products on silver, dissolved off the sulphate compound and precipitated the silver electrolytically and weighed it. *Belcher* and *Spooner*[22] in their rapid combustion method estimated sulphur by determining the weight of silver before and after extraction of the silver sulphate. Later *Stragand* and *Safford*[23] adopted the direct weighing procedure when halogen was absent, and when halogen was present they extracted the silver sulphate and reweighed. *Zinneke*[24] has used a titration finish in the estimation of the silver sulphate extracted from the silver, but this may be subject to error by reason of the titration method employed.

Argentometric titration would seem rapid when used in combination with potentiometric identification of the equivalence point. This method has been examined in conjunction with combustion of the sample in the rapid combustion apparatus, and was carried out in collaboration with Mr. *G. Crouch*, of the School of Pharmacy, London University,

Great Britain. Very likely a fuller report will be published later following further work in collaboration with my colleague Dr. *Belcher* of the Birmingham School.

Principle of the Method

The sample containing sulphur is combusted in the carbon and hydrogen rapid combustion apparatus, using a new tube for the purpose. The sulphur combustion products are retained by silver in the form of two rolls of gauze attached together by silver wire, which are inserted in the combustion tube in the usual position. The silver is maintained at 650° C by the short electric furnace. After combustion the silver is removed from the tube and placed in a beaker containing water, and the sulphate is extracted by boiling for several minutes. The cooled solution is then titrated with standard sodium chloride solution using the potentiometric procedure previously described for halogen.

Method of Analysis

The silver gauze rolls each 35 to 40 mm in length are joined together by fine silver wire so that they both will lie on the bottom of the 100-ml titration beaker. The rolls should fit snuggly in the combustion tube. The silver rolls are soaked in ether, dried, and ignited in a stream of oxygen, and when cool are inserted into the combustion tube through the ground-jointed end usually closed by the tube beak. A used silver gauze roll is cleaned before using again to remove silver halide adhering to the metal surfaces, by warming with ammonia, then water, and again igniting in oxygen in a piece of combustion tube.

For an analysis, the prepared gauze in the tube is brought to its operating temperature of 650° C, the sample is introduced, and combusted in the normal rapid way. After the usual combustion time of 10 minutes it is necessary to continue heating and sweeping out with oxygen at the rate of 50 ml per minute for a further 30 minutes, because experience has shown that the results are persistently 0.3 per cent lower than theoretical unless this sweeping period is adopted.

The silver with its adhering silver sulphate is removed from the tube and placed in the titration beaker along with about 30 ml of distilled water. The contents are boiled for about 5 minutes, then the beaker is placed in a tray through which tap water is circulating, until the contents of the beaker are cooled to room temperature. The volume of the solution is made up to 40 ml with water, the beaker is placed in the ring stand with the electrodes immersed, and the silver titrated with 0.01 N sodium chloride. A calibration curve is obtained by titrating a few milligrams of pure silver sulphate in the same volume of distilled water, from which the potential equivalence point is derived for consecutive titrations.

Results

While it was ascertained that the method yields satisfactory results only by extending the normal sweeping out period, it was found that eventually the results became increasingly lower after a dozen estimations had been carried out, the error being —0.5 to 1.0 per cent from the theoretical values. No sulphur dioxide could be found in the exit gases from the combustion tube, and all the silver sulphate was being extracted from the silver gauze. An examination of the combustion tube section containing the silver gauze yielded evidence of the presence of a soluble silver salt deposited on the inner surface of the quartz tubing. Since no halogen containing compounds had been analysed this was hard to understand. It was thought that some of the silver sulphate was being volatilised, but lowering the temperature of the gauze did not improve matters.

Conclusions

Undoubtedly the best method for sulphur estimation as regards simplicity and rapidity is the direct titration of sulphuric acid, formed by absorption of the sulphur combustion products in neutral hydrogen peroxide. When halogen or nitrogen, or both are present with sulphur the method described by *Belcher*, *Nutten* and *Stephen*[20] is to be recommended in preference to any other indirect method. In the method, the contents of the absorber are rinsed out into a conical beaker, treated with a solution of 4-amino-4′-chlorodiphenyl hydrochloride to yield the corresponding insoluble sulphate complex. This is filtered off, washed free from supernatent liquor, transferred back to the beaker, and after bringing to the boil, the mixture is titrated with standard 0.02 N alkali using a mixed indicator of phenol red and bromothymol blue.

Determination of Nitrogen

The method described recently[3] for the determination of nitrogen in organic compounds based on the rapid combustion procedure is still being used in my laboratory. It is as yet to early to assess the method as one is able to do with the other methods which are now established. Satisfactory quartz tubing is now available and a full study of the method is being undertaken.

Summary

The writer considers, now that about eight years has elapsed, since the rapid combustion procedure of ultimate organic analysis was first developed on a satisfactory basis, that it is appropriate to present an assessment of the technique. It is claimed that by adopting the baffle chamber type of combustion tube a method of analysis has been advanced

which is superior to any other developed. In the case of the carbon and hydrogen method this superiority is claimed on the grounds of rapidity and of simplicity, the results being as accurate as those obtained with the notable *Pregl* method. Its use by many microchemists in Great Britain for routine analysis is ample proof of its reliability under all conditions. The advantages are discussed in some detail in the light of experience gained by the author over the past five years. It is shown that the procedure, being less tedious, permits beginners to become proficient in the operation of the method in but a few hours. Use of manganese dioxide for the retention of nitrogen oxides has proved an efficient and simple means of eliminating the troublesome lead dioxide reagent. One filling weighing approximately 2 g will have an active life of about 150 combustions of nitrogenous compounds. Finally, many more analyses may be carried out in a working day at considerable less cost.

Other interesting facts about the rapid methods are given, together with a description of some changes in procedure, or in design of the basic apparatus made necessary in the light of further experience.

The merits of the potentiometric method for halogens are discussed, and a suitable method is described which has been used for 2 years or more by the author. Conditions have been established whereby it is possible to carry out consecutive silver nitrate titrations utilising the potentiometric indication of the equivalence point without fear of potential drift during a series of determinations.

Details of work being carried out to establish a similar method for trace amounts of chlorine in the range 0.01 to 0.1 mg following rapid combustion of the sample, are described briefly. Recommendations are made concerning methods for the determination of chlorine, bromine and iodine following rapid combustion of the organic substances.

Similar discussion of the methods of finish for sulphur is presented. A description of a potentiometric finish is given, which is based on the method of absorbing the sulphur combustion products on hot silver, the silver sulphate formed being extracted and titrated with sodium chloride solution. The method has given satisfactory results but the sulphur figures tend to become low after a while for an unexplainable reason.

Zusammenfassung

Seit der Ausarbeitung des Schnellverfahrens der organischen Elementaranalyse zu einer zufriedenstellenden Methode sind acht Jahre vergangen. Es scheint somit angezeigt, über den derzeitigen Stand dieser Methode zu berichten. Es wird hervorgehoben, daß durch die Anwendung des Gegenstromverbrennungsrohres ein den bisherigen überlegenes Analysenverfahren entwickelt wurde. Im Falle der C-H-Bestimmung beruht diese Überlegenheit auf der Schnelligkeit und Einfachheit, wobei die Analysenergebnisse ebenso

genau sind, wie die des bekannten *Preglschen* Verfahrens. Seine verbreitete Anwendung unter den Mikrochemikern Großbritanniens für Zwecke der Routineanalyse ist ein guter Beweis für seine Verwendbarkeit unter allen Bedingungen. Seine Vorteile werden hinsichtlich einiger Einzelheiten im Lichte der in den letzten fünf Jahren seitens des Verfassers gewonnenen Erfahrungen besprochen. Dabei wird gezeigt, daß dieses Verfahren, da es weniger mühsam ist, den Anfänger schon in wenigen Stunden zum Erfolg führt. Die Verwendung von Mangandioxyd zur Entfernung der Stickstoffoxyde hat sich als ein wirksames und einfaches Mittel erwiesen, um das oft störende Bleidioxyd zu vermeiden. Eine Füllung von etwa 2 g reicht für ungefähr 150 Verbrennungen stickstoffhältiger Substanzen. Schließlich können pro Tag wesentlich mehr Analysen bei geringeren Betriebskosten ausgeführt werden.

Einige Änderungen des Verfahrens, der Konstruktion des Apparats, die sich aus der Erfahrung ergeben haben, und andere wichtige Umstände des Schnellverfahrens werden mitgeteilt.

Die Vorteile der potentiometrischen Methode zur Halogenbestimmung werden besprochen und eine vom Autor seit mehr als zwei Jahren angewendete Arbeitsweise beschrieben. Es wurden Bedingungen festgelegt, unter denen es möglich ist, unter Verwendung der potentiometrischen Endpunktsanzeige serienmäßige Silbernitrattitrationen auszuführen.

Ein ähnliches Verfahren zur Bestimmung von Chlorspuren in der Größenordnung von 0,01 bis 0,1 mg durch Schnellverbrennung der Probe wird kurz dargelegt. Außerdem werden Angaben über die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen nach dem Schnellverfahren gemacht.

Die Auswertung von Verbrennungsmethoden zur Schwefelbestimmung auf potentiometrischem Wege, die auf der Absorption der Verbrennungsprodukte des Schwefels durch Silber in der Hitze beruht, wobei das gebildete Silbersulfat extrahiert und mit Natriumchlorid titriert wird, wird beschrieben. Dieses Verfahren gibt zufriedenstellende Resultate, aber die Schwefelwerte zeigen nach einiger Zeit aus bisher unbekannten Gründen die Tendenz, zu niedrig zu werden.

Résumé

La mise au point satisfaisante de la méthode d'analyse organique élémentaire par combustion rapide datant présentement de huit ans, l'auteur considère que le moment est venu de rendre compte de son actuel état d'évolution. Il affirme que l'adoption d'un tube de combustion comportant une chambre à chicanes, conduit à une méthode d'analyse qui est supérieure à toutes autres qui aient été mises au point. Dans le cas du dosage du carbone et de l'hydrogène, cette supériorité se manifeste par la rapidité et la simplicité de la méthode qui cependant conserve aux résultats la même exactitude que la méthode originale de *Pregl*. Son emploi en Grande Bretagne par de nombreux microchimistes, pour les analyses courantes, constitue une preuve de la sécurité avec laquelle on peut l'employer dans toutes conditions. Les avantages sont discutés en détail, à la lumière de l'expérience acquise par l'auteur pendant les cinq dernières années. On montre que la technique étant moins pénible, il est possible aux débutants d'obtenir des résultats corrects au bout de quelques heures d'apprentissage. L'emploi du bioxyde de manganèse pour la rétention des oxydes de l'azote s'est confirmé comme moyen simple et efficace permettant d'éliminer les perturbations inhérentes à l'emploi du bioxyde de plomb. Un remplissage ayant une masse approximative de 2 g il peut conserver son activité pendant environ 150 combustions de composés azotés. En définitive, on peut effectuer un nombre beaucoup

plus élevé d'analyses pendant une journée de travail pour un prix considérablement moindre. L'auteur fournit d'autres détails intéressants relatifs aux méthodes rapides ainsi que la description de quelques modifications apportées à la technique ou à la réalisation de l'appareil initialement décrit, à la lumière de l'expérience acquise.

L'auteur discute les mérites de la méthode potentiométrique de dosage des halogènes et décrit la technique qu'il emploie depuis plus de deux ans. Il a établi les conditions dans lesquelles il est possible d'effectuer des titrages consécutifs avec du nitrate d'argent en utilisant l'indication potentiométrique du point d'équivalence sans crainte de dérive du potentiel pendant une série de déterminations.

On décrit brièvement les détails d'un travail en cours ayant pour objet l'établissement d'une méthode similaire pour le dosage de traces de chlore dans le domaine de 0,01 à 0,1 mg après combustion rapide de l'échantillon. On donne quelques recommandations concernant la détermination du chlore, du brome et de l'iode suivant une combustion rapide des substances organiques.

On expose une discussion parallèle des méthodes de titrage final du soufre et décrit en particulier une méthode potentiométrique basée sur l'absorption des produits de combustion du soufre par l'argent à température élevée; le sulfate d'argent formé est extrait puis dosé par une solution de chlorure de sodium. La méthode a fourni des résultats satisfaisants de dosage du soufre mais qui tendent à devenir trop faibles après un certain temps pour une raison inexpliquée.

References

[1] *G. Ingram*, Mikrochem. **36/37**, 690 (1951).

[2] *R. Belcher* and *G. Ingram*, Analyt. Chim. Acta **7**, 319 (1952).

[3] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 131.

[4] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 71.

[5] *M. K. Zacherl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 722.

[6] *F. R. Cropper*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 25.

[7] *A. F. Colson*, Analyst **73**, 541 (1948).

[8] *R. Belcher* and *G. Ingram*, Analyt. Chim. Acta **4**, 401 (1950).

[9] *O. Clemser*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72B**, 1879 (1939).

[10] *O. L. Ogg*, *C. O. Willits*, *O. Ricciuti*, and *J. A. Connelly*, Analyt. Chemistry **23**, 911 (1951).

[11] *J. H. van der Meulen*, Chem. Weekbl. **28**, 238 (1931); **31**, 558 (1934).

[12] *J. F. Alicino*, *A. Crickenberger* and *B. Reynolds*, Analyt. Chemistry **21**, 755 (1949).

[13] *J. Haslam* and *W. W. Soppet*, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 33 (1948).

[14] *M. Dole*, The Glass Electrode. New York: Wiley. 1941. p. 117.

[15] *F. Vieböck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65B**, 496 (1932).

[16] *G. Ingram*, Analyst **69**, 265 (1944).

[17] *R. Belcher*, *A. M. G. Macdonald* and *A. J. Nutten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 104.

[18] *Th. Leipert*, Mikrochim. Acta **3**, 147 (1938).

[19] *R. Belcher*, and *R. Goulden*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 290.

[20] *R. Belcher A. J. Nutten* and *W. I. Stephen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 51.

[21] *E. W. D. Huffmann*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 53 (1940).

[22] *R. Belcher* and *C. E. Spooner*, J. Chem. Soc. London **1943**, 313.

[23] *G. L. Stragand* and *H. W. Safford*, Analyt. Chemistry **21**, 625 (1949).

[24] *F. Zinneke*, Z. analyt. Chem. **132**, 175 (1951).

Department of Chemistry, The University, Birmingham 15, England

The Microanalysis of Fluorine-Containing Organic Compounds

IV. Determination of Fluorine in Presence of Phosphorus or Arsenic

By

R. Belcher and **A. M. G. Macdonald**

(Received April 7, 1955)

It is well known that phosphate and arsenate interfere seriously with most of the direct methods for the determination of fluorine. *Chapman, Heap* and *Saunders*[1] and *Belcher, Caldas* and *Clark*[2] used a lead chlorofluoride precipitation followed by a *Volhard* titration but this method is not applicable below the semi-micro scale. *Emeléus, Haszeldine* et al. analysed fluoro-arsenic[3] and fluoro-phosphorus[4] organic compounds by heating the sample with sodium hydroxide for 24 hours at 50° to 80° C and measuring the volume of fluoroform produced: the method was not widely applicable, and other phosphorus-containing compounds were analysed by fusion with sodium followed by steam-distillation of fluosilicic acid and titration with thorium nitrate, but no details of the procedure were given[4].

For the present work, we have retained the thorium nitrate titration for the determination of fluoride after the decomposition of the organic compound by fusion with sodium in a nickel bomb[5]. The phosphate or arsenate ions which are formed during the fusion interfere seriously with the titration and must be completely removed. Although distillation of fluosilicic acid effects a good separation from most interfering ions, we considered it desirable to seek a more convenient alternative.

The method of *Overman* and *Garrett*[6] for the removal of phosphate or arsenate before the determination of sodium as zinc uranyl acetate seemed to be the most suitable. They added powdered zinc carbonate to the solution and after a) allowing to stand overnight, b) shaking frequently for 1 hour with warming, or c) boiling to reduce the volume

from 20 ml to 10 ml, the solution was filtered and the sodium determined in the filtrate. The introduction of a large concentration of foreign ions was thus avoided since zinc carbonate is only slightly soluble. This would also be necessary in the thorium nitrate titration where the "salt effect" of many ions can be so disastrous.

In preliminary tests, it was found that an almost saturated solution of zinc carbonate did not affect the accuracy of the thorium nitrate titration on the micro scale using the back-titration procedure. However, colloidal zinc carbonate passed through any filter paper, and interfered by adsorbing the Alizarin Red indicator; attempts to centrifuge the precipitate were unsuccessful but filtration through a small layer of filter paper pulp was satisfactory.

The interference of phosphate and arsenate ions increased with increasing amounts of fluoride: with 250 μg of fluoride present, 1 μg of phosphorus, as phosphate, or 5 μg of arsenic, as arsenate, could be tolerated, the values being in reasonable agreement with those found by *Hoskins* and *Ferris*[7]. Preliminary testing of the three procedures given by *Overman* and *Garrett*[6], using synthetic solutions, showed that the first two procedures did not give a sufficiently complete removal for our purpose and the third was impossible because of the loss of fluoride by volatilisation. However, three other variations gave a satisfactory removal of phosphate without altering the fluoride content of the solution, *viz.*, a) by just boiling the solution and then allowing it to cool overnight before filtration and titration, b) by just boiling the solution, cooling it in running water and filtering immediately, or c) by shaking for 1 hour in a mechanical shaker at room temperature followed by filtration. Only the first of these procedures was satisfactory for the removal of arsenate. In all cases, blanks were run simultaneously because a neutralisation titration had to be done before the thorium nitrate titration.

Difficulties were encountered when the procedure was applied to solutions obtained from the fusion of organic compounds with sodium. The fusion was done in the usual way, carbon dioxide and water being used for the destruction of excess of sodium[8] because the oxidation products of ethanol by treatment with hydrogen peroxide, (which was used to convert any phosphorus and phosphide, or arsenic and arsenide, formed in the fusion, to phosphate or arsenate respectively[2],) interfered in the thorium nitrate titration[5]. The first procedure, i. e. boiling and allowing to cool overnight, was used for all the experiments on bomb solutions because it seemed to give the best removal of phosphate. The first results, which were most unsatisfactory, were obtained by treating the whole alkaline solution with zinc carbonate, after the oxidation and removal of the excess of hydrogen peroxide by boiling; the solution was then filtered and aliquots were taken for neutralisation and titration

with thorium nitrate. Thus two separate neutralisations were avoided but the removal of the interfering ions from alkaline solution was incomplete. In the next variation, the fusion solution was filtered free from carbon and aliquots were treated with hydrogen peroxide, which was boiled off; the solutions were then neutralised, the neutralisation being found from a separate aliquot, and treated with zinc carbonate. After filtration, one aliquot was used for a second neutralisation and the other for the fluoride titration. The preliminary neutralisation of the solution remained essentially the same before and after the oxidation so that only two aliquots had to be treated. Using this procedure, the removal of the interfering ions was satisfactory but the results were rather erratic, probably because of the contrary effects of incomplete removal of hydrogen peroxide, which would give high results, and loss of fluoride by boiling the alkaline solution. Platinum destructor rods[2] were then used to assist the removal of peroxide but were not very satisfactory, especially in the presence of arsenate.

In the method which was finally evolved, the whole solution was treated with hydrogen peroxide before the filtration of carbon so that the carbon could act as a catalyst for the decomposition of peroxide at just below boiling point, and complete removal of the peroxide was ensured by boiling for one minute. The solution was then cooled and filtered and neutralised aliquots were treated with zinc carbonate. If the amount of alkali metal added to the bomb (enough to give a neutralisation titre of, say, 2 to 6 ml of 0.05 N hydrochloric acid) is kept reasonably constant, and if the amount of zinc carbonate added and the volume of the treated solution are constant, the treatment of a second aliquot for neutralisation is not necessary after a few determinations.

For preliminary testing of the final method, samples of *m*-trifluoromethylbenzoic acid and trifluoroacetylcyclohexylamine were mixed with varying amounts of triphenylphosphine or arsanilic acid, the largest amounts of interfering ions taken being equivalent to a sample of 3.5 mg of a compound containing 100% of arsenic or 45% of phosphorus. The results are given in Table I. No interference arose from the presence of nitrogen in the organic compound because any cyanide formed in the fusion was destroyed by the treatment with hydrogen peroxide. No compounds containing sulphur were tested, but sulphate interferes seriously with the thorium nitrate titration and the procedure would have to be modified.

Traces of phosphide and arsenide were found on the walls of the nickel bombs; to avoid accumulation, the bombs were boiled with hydrogen peroxide and washed thoroughly after every one or two determinations in addition to the usual cleaning with emery paper. Apart from the

bombs, only the simplest apparatus was required for the determination; about eight determinations could conveniently be done simultaneously.

Table I

Compound	No. of Results	F present (%)	F found (%)	Average Error (%)	Maximum Error (%)
m-Trifluoromethylbenzoic acid + triphenylphosphine (3 to 12 mg at 1 mg intervals)	16	29.98	29.91	0.26	0.5
Trifluoroacetylcyclohexylamine + triphenylphosphine (as above) ..	10	29.23	29.17	0.24	0.36
m-Trifluoromethylbenzoic acid + arsanilic acid (4 to 12 mg at 1 mg intervals)	13	29.98	30.07	0.26	0.5
Trifluoroacetylcyclohexylamine + arsanilic acid (as above)	9	29.23	29.13	0.25	0.51

No compounds containing fluorine and arsenic were available; typical, consecutive results obtained with compounds containing fluorine and phosphorus are shown in Table II. The method also appears to be applicable to inorganic materials but, as no carbon was present to catalyse

Table II

Compound	C present (%)	C found (%)	H present (%)	H found (%)	F present (%)	F found (%)
$C_{21}H_{12}O_4F_9P$ ..	47.55	47.10	2.28	2.23	32.25	32.15
$C_{12}H_{12}O_7F_{16}P_2$.	22.15	22.22	1.84	1.89	46.80	46.98
$C_{14}H_{14}O_2F_3PN_2$	50.90	50.80	4.27	4.40	17.25	17.12
$C_{16}H_{18}O_2F_3N_2P$	53.62	53.51	5.06	5.07	15.91	16.16
$C_4H_6O_3F_6NP$ ..	18.40	18.49	2.32	2.21	43.66	43.43
$C_{10}H_{10}O_3F_6NP$.	35.62	35.73	2.99	2.90	33.81	33.62
$C_{12}H_6O_4F_{21}P$ ..	22.40	22.29	0.94	0.93	61.94	61.60
Potassium hexafluorophosphate	—	—	—	—	61.93	61.50 61.82

the decomposition of peroxide, it was necessary to add a few mg of some non-fluorine-containing compound before the fusion. The only sample used was a potassium salt, so fusion with potassium and standard potassium fluoride solution were used to avoid mixing ions[5].

Some difficulty was found in the determination of carbon and hydrogen in the fluoro-phosphorus compounds. The use of tungstic oxide in the determination of carbon and hydrogen in phosphorus-containing compounds has been suggested by *Belcher* and *Fildes*[9]. A porcelain boat (3 cm long) of tungstic oxide was placed half into the main combustion furnace and the sample in the platinum boat was covered with a layer of tungstic oxide: in other respects, the apparatus was the same as that described by *Belcher* and *Goulden*[10]. It was most important to heat the contents of both the boats very strongly for 2 to 3 minutes at the end of the second combustion. Very satisfactory results, which are given in Table II, were obtained by this method.

Experimental

Reagents:

Solid zinc carbonate. Reagent Grade.
Hydrogen peroxide. 100-volume M. A. R.
The other reagents are exactly as given by *Belcher* et al.[5].

Fusion Procedure:

The fusion was done in the way described by *Belcher* et al.[5]. After the bomb had been opened, the lid was rinsed with a few ml of distilled water and the cup was placed in a 100-ml beaker and filled with small lumps of solid carbon dioxide. After 1 to 2 minutes, distilled water was added at a rate of about 1 drop every 15 seconds, more carbon dioxide being added if necessary. When the reaction was complete, the contents of the bomb were stirred with a small nickel rod and the cup was filled with water. The cup was then rinsed with water quantitatively and removed from the beaker. The volume at this point should not be greater then 35 ml.

Oxidation and Titration procedure:

0.5 ml of the hydrogen peroxide was added to the solution which was covered and boiled very gently for a few seconds. The solution was then kept warm, but not boiling, until the effervescence ceased. The watch-glass was then rinsed and replaced and the solution was boiled not too briskly for about one minute to ensure the decomposition of the peroxide. The whole decomposition should not take longer than 5 to 10 minutes.

After being allowed to cool, the solution was transferred quantitatively to a 100-ml volumetric flask, made up to the mark, and filtered through paper using dry apparatus.

An aliquot of 20 ml (10 ml if the percentage of fluorine was very

large) was neutralised with 0.05 N hydrochloric acid using Hoppner's indicator. Two further aliquots were placed in 50-ml conical flasks and the amounts of acid required for neutralisation were added. The solutions were diluted to 35 ml (a mark being pencilled on the flask) and 100 mg of solid zinc carbonate (roughly weighed) were added. The solutions were covered, heated just to boiling and allowed to cool overnight.

The solutions were filtered into 50-ml Nessler cylinders through paper pulp pads, approximately 0.5 cm thick, in funnels with diameters of approximately 5 cm and shortened stems about 2 cm long; the pad was supported on a Witt plate with a diameter of 1.5 cm. After all the solution had passed through the filter, the flask was rinsed quantitatively with 5 to 6 ml of distilled water in 3 to 4 portions and then the funnel was rinsed with 4 to 5 ml of water in 3 portions, each portion being allowed to drain before the addition of the next. The final volume of the solution was thus about 45 ml.

One of the aliquots was neutralised with 0.05 N hydrochloric acid using Hoppner's indicator and this amount of acid was added to the second aliquot. As previously mentioned, this second neutralisation may be omitted after a few determinations because it remains constant if the conditions are kept reasonably constant. The fluoride content of the second aliquot was then found by titration with thorium nitrate and back-titration with a standard solution of sodium fluoride using Alizarin Red S as indicator, following the instructions for non-nitrogen-containing compounds given by *Belcher* et al.[5], (remember to take into account all the sodium chloride arising from the two neutralisations). The volume of the solution in the final titration need not be restricted to exactly 50 ml provided that the conditions in the test and comparison cylinders are kept the same.

We wish to express our thanks to Dr. *K. Sellars* for the provision of samples and to Dr. *J. C. Tatlow* for his interest in this project.

Summary

The method previously described for the micro-determination of fluorine in organic compounds by fusion with alkali metal in a nickel bomb followed by a thorium nitrate titration using a back-titration procedure, has been modified to meet the interferences caused by the presence of phosphorus and arsenic in the organic compound. The method of *Overman* and *Garrett* for the removal of phosphate and arsenate ions by the addition of solid zinc carbonate was adapted for the quantitative removal of those ions. Difficulties in the determinations of carbon and hydrogen in fluoro-phosphorus compounds were overcome by mixing the samples with tungstic oxide.

Zusammenfassung

Die früher beschriebene Methode zur Mikrobestimmung von Fluor in organischen Verbindungen durch Schmelzen mit Alkalimetall in einer Nickelbombe und nachfolgende Titration mit Thoriumnitrat unter Verwendung eines Rücktitrationsverfahrens wurde weiter ausgearbeitet, um Störungen durch allenfalls anwesenden Phosphor oder Arsen zu vermeiden. Die von *Overman* und *Garrett* angegebene Bindung von Phosphat und Arsenat durch Zusatz von festem Zinkcarbonat wurde zu einer quantitativen Entfernung dieser Ionen entwickelt. Schwierigkeiten bei der C-H-Bestimmung in fluor- und phosphorhältigen Verbindungen können durch Mischen der Probe mit Wolframoxyd umgangen werden.

Résumé

Les perturbations apportées par la présence du phosphore et de l'arsenic ont conduit à modifier la méthode antérieurement décrite pour le microdosage du fluor dans les composés organiques et qui comportait une fusion en présence d'un métal alcalin dans une bombe de nickel suivie par un titrage par le nitrate de thorium d'après une technique de dosage en retour. La méthode de *Overman* et *Garrett* pour l'élimination des ions phosphate et arseniate par addition de carbonate de zinc solide a été adaptée à l'élimination quantitative de ces ions. Les difficultés rencontrées lors du dosage du carbone et de l'hydrogène dans les composés simultanément fluorés et phosphorés ont été surmontées par le mélange des prises d'essais avec de l'oxyde tungstique.

References

[1] *N. B. Chapman, R. Heap* and *B. C. Saunders*, Analyst **73**, 434 (1948).
[2] *R. Belcher, E. F. Caldas* and *S. J. Clark*, Analyst **77**, 602 (1952).
[3] *G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus* and *R. N. Haszeldine*, J. Chem. Soc. London **1952**, 2554.
[4] *F. W. Bennett, H. J. Emeléus* and *R. N. Haszeldine*, J. Chem. Soc. London **1953**, 1568.
[5] *R. Belcher, E. F. Caldas, S. J. Clark*, and *A. M. G. Macdonald*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 283.
[6] *O. R. Overman* and *O. F. Garrett*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 72 (1937).
[7] *W. M. Hoskins* and *C. A. Ferris*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **8**, 6 (1936).
[8] *R. Belcher, A. M. G. Macdonald* and *A. J. Nutten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 104.
[9] *R. Belcher* and *J. E. Fildes*, Analyt. Chim. Acta, in press.
[10] *R. Belcher* and *R. Goulden*, Mikrochem. **36/37**, 679 (1951).

Laboratoire Municipal de Paris, Section de Microanalyse

Microdosage des halogènes dans les composés organiques

Microdétermination argentométrique des mélanges des ions chlore et brome par la méthode des potentiels repérés après minéralisation par le peroxyde de sodium

Par

R. Lévy

(Reçu le 16 Mars 1955)

I. Introduction

Nous avons publié antérieurement une méthode de microdosage des halogènes comportant une minéralisation des composés organiques halogénés par le peroxyde de sodium et un titrage argentométrique par potentiels repérés*. Elle permet d'effectuer très rapidement des déterminations en série sur des prises d'essais d'environ 5 mg pour le chlore et 2 à 3 mg pour le brome avec des réactifs titrants respectivement 0,01 N et 0,002 N.

La grande sensibilité de la détermination du brome permet en particulier à cette technique de concurrencer les processus iodométriques décrits par différents auteurs[1, 2, 24, 18, 10, 9] et qui comportent le titrage des ions $(BrO_3)^-$ avec un coefficient multiplicatif égal à 6**.

Il était donc intéressant d'étudier l'extension de la méthode de dosage argentométrique potentiométrique au cas de la présence simultanée du chlore et du brome dans un composé organique.

Or l'introduction progressive de nitrate d'argent dans une solution d'ions Br^- et Cl^- ne donne pas lieu aux précipitations successives de bromure et de chlorure d'argent que la simple considération des produits de solubilité de ces deux sels permettrait de prévoir: le précipité initial

---

* Premier Congrès International de Microchimie de Graz[14].

** La présence initiale de chlore ne perturbe évidemment pas ces déterminations.

n'est pas constitué par du bromure d'argent pur car il entraîne toujours une certaine proportion de chlorure d'argent[4, 7, 12, 13, 23, 27].

Ainsi, bien qu'il demeure possible de déterminer la quantité de nitrate d'argent équivalent à la totalité des deux halogènes, il n'existe plus, par contre, *de point equivalent* intermédiaire correspondant au dosage du brome.

Différents moyens permettent de pallier cet inconvénient à l'échelle macroanalytique[7, 8, 19, 22] mais ils sont tous associés à la mise en œuvre de l'argentométrie potentiométrique classique dont l'emploi est prohibé à l'échelle microanalytique par défaut de sensibilité*.

La détermination du point final de titrage du brome avec un réactif 0,01 N a pu cependant être effectuée par *Winteringham, Bridges* et *Harrisson*[25] par application d'une technique d'argentométrie potentiométrique dérivée de celles de *Pinkhof*[21] et de *Northrop*[20] sous réserve d'ajuster préalablement la concentration globale du brome et du chlore à une valeur constante. En réalité les titrages étaient effectués sur des parties aliquotes d'une solution mère provenant de la minéralisation de prises d'essais macroanalytiques par le système sodium-éthanolamine-dioxane et la méthode ne permettait d'obtenir que des résultats irréguliers et assez peu précis.

Nous avons pu au contraire donner une solution satisfaisante au problème de la microanalyse de mélanges d'ions Br^- et Cl^- tel qu'il résultait de la minéralisation par le peroxyde de sodium par application notre méthode d'argentométrie par potentiels repérés[15, 17].

L'objet du présent exposé est de décrire ces recherches et les résultats qu'elles permettent d'obtenir. Dans le prochain paragraphe, nous rappellerons tout d'abord le principe de la méthode employée et donnerons quelques précisions nouvelles concernant les électrodes et l'appareillage de mesures potentiométriques.

II. Minéralisation et titrage: Principes — Appareillage

Les substances organiques halogénées sont minéralisées par le peroxyde de sodium. Au cours de nos travaux cette opération a toujours été effectuée en microbombe de *Parr*[14] mais leurs résultats restent valables si l'on emploie la bombe universelle de *Wurzschmitt*[26] ou le creuset de nickel d'après *Kainz* et *Resch*[11] sous condition de toujours utiliser la même quantité totale de peroxyde de sodium (3 g).

La masse d'attaque est dissoute quantitativement, portée à l'ébullition pour destruction de l'eau oxygénée formée, neutralisée par l'acide sulfurique approximativement 15 N (2 volumes d'acide concentré + 3 volumes d'eau distillée) en présence d'hélianthine comme indicateur et finalement acidifiée par 0,05 à 0,5 ml de cet acide.

---

* Ce défaut est considérablement accru par la présence de chlore.

Avec la solution ainsi obtenue, on constitue une cellule potentiométrique comportant un système d'électrodes: argent-calomel[14, 17].

Le titrage d'un halogène seul est effectué par addition d'une solution de nitrate d'argent (0,01 N pour le chlore ou 0,002 N pour le brome) jusqu'à ce que la f. e. m. de cette cellule atteigne les valeurs $(E_{Cl})_e$ ou $(E_{Br})_e$ définissant les conditions d'équivalence de dosage du chlore ou du brome. Les f. e. m. d'équivalence sont déterminées au préalable sur des cellules préparées de façon identique, mais dans lesquelles les ions Cl^- ou Br^- ont été introduits en quantités connues[14], après addition d'un volume équivalent de solution titrante de nitrate d'argent.

Appareillage de mesures potentiométriques

La mesure (en unités quelconques) des f. e. m. des cellules potentiométriques est effectuée à l'aide d'un circuit potentiométrique classique dont l'appareil de zéro est un microampèremètre à rhéostat de shunt réglable (sensibilité variable). Le courant électrique traversant la cellule en cours de titrage étant susceptible d'apporter des perturbations, il convient de réduire son intensité au maximum; à cette fin, la tension somme algébrique de la f. e. m. de la cellule et de la d. d. p. du potentiomètre est appliquée aux bornes du circuit d'entrée d'un amplificateur électronique dont le circuit de sortie se ferme sur le microampèremètre.

L'amplificateur à courant continu que nous avions utilisé dans nos travaux antérieurs[14] présentait une importante dérive de zéro fort gênante pour les travaux exécutés à l'échelle microanalytique; c'est pourquoi il a été remplacé par un amplificateur à courant alternatif très stable comportant un dispositif modulateur sur le circuit d'entrée et un redresseur sur le circuit de sortie*[16].

Les f. e. m. sont mesurées directement par lecture sur l'alidade graduée du potentiomètre qui est taré d'autre part par rapport à un élément Weston.

L'impédance du circuit d'entrée de l'amplificateur doit être suffisamment élevée non seulement pour éliminer pratiquement les phénomènes de polarisation dus au passage du courant dans la cellule, mais également pour permettre l'emploi de l'électrode au calomel du type crayon[3, 14] dont la résistance électrique propre prohibe l'utilisation avec un amplificateur quelconque. La sensibilité et la stabilité de l'appareillage doivent permettre la mesure de variations de f. e. m. de la cellule de l'ordre de grandeur du millivolt.

Avec un tel montage un titrage consiste à introduire dans la cellule potentiométrique un volume de solution de nitrate d'argent nécessaire et suffisant pour amener à zéro l'aiguille du microampèremètre, la d. d. p.

* Titrimètre Jouan — Paris.

du potentiomètre ayant été ajustée à la valeur de la f. e. m. d'équivalence $(E_{Cl-})_e$ ou $(E_{Br-})_e$ préalablement déterminée.

La cellule potentiométrique proprement dite n'a subi que des modifications mineures[17] depuis sa première description[14]. Il importe toutefois de préciser quelques spécifications concernant les électrodes.

Electrode au calomel

Le capillaire obturé par un brin d'amiante qui établit la connection de l'électrode avec le pont de liaison[14, 3] doit être suffisamment fin pour interdire toute diffusion des ions Cl^- pendant un temps limité. Dans la pratique, on ne doit pas pouvoir déceler d'ions Cl^- par le test au nitrate d'argent dans un volume de 10 ml d'eau distillée dans laquelle l'extrémité de l'électrode au calomel a été immergée pendant 15 minutes.

Electrode d'argent

Les cylindres d'argent de 5 à 6 mm de diamètre qui sont utilisés comme électrodes doivent subir une «formation» avant emploi[5, 17].

A cet effet le barreau d'argent doit tout d'abord être décapé avec du papier émeri fin s'il est vierge ou si sa surface est altérée par suite d'un emploi prolongé ou pour toute autre cause; il est ensuite rincé à l'eau distillée puis essuyé avec du papier Joseph afin d'éliminer les particules de poussière d'argent.

Pour sa formation proprement dite, le barreau est plongé dans un bécher contenant 10 ml d'une solution type de l'ion halogène considéré, diluée au volume final V_f adopté pour les titrages par addition d'eau distillée; sous agitation on introduit ensuite progressivement un volume équivalent de la solution titrante de nitrate d'argent et laisse encore l'électrode pendant quinze minutes en présence de la suspension de l'halogénure d'argent qui vient de précipiter. Après ce traitement comme d'ailleurs après emploi lors d'un titrage effectif, l'électrode extraite de la solution est rincée avec un jet d'eau distillée et peut être ensuite utilisée telle quelle, soit pour la mesure d'une f. e. m. d'équivalence, soit pour un nouveau titrage. Au cours d'une série de dosages, il peut arriver qu'elle se recouvre d'un dépôt d'halogénure d'argent; elle doit alors être nettoyée par simple essuyage avec du papier filtre avant d'être remise en service.

L'expérience montre, d'autre part, que si la formation d'une électrode est recommandable, quel que soit l'ion halogène à déterminer, elle n'est absolument nécessaire que pour le microdosage des ions Br^-.

Dans ce cas, en effet, le potentiel d'équivalence d'une électrode d'argent vierge peut excéder d'une vingtaine de millivolts celui d'une électrode préalablement formée dans le bromure d'argent: pour les ions Cl^-, cette différence n'existe pas.

Il convient d'insister sur le fait que la formation d'une électrode ne lui confère pas, en général, l'universalité d'emploi: une électrode destinée au dosage des ions Cl^- pourra être utilisée indifféremment à l'état vierge ou après formation dans le chlorure ou le bromure d'argent; après un premier titrage elle ne sera d'ailleurs plus utilisable que pour les ions Cl^-; une électrode destinée au dosage des ions Br^- devra être exclusivement formée dans le bromure d'argent.

Les remarques précédentes sont particulièrement importantes dans le cas de titrages effectués sur les mélanges d'ions Br^- et Cl^-; c'est ainsi que nous doserons le brome en présence de chlore en utilisant une électrode formée dans le bromure d'argent; cette même électrode sera susceptible d'être employée dans une série de dosages sans altération de sa formation sous condition que l'addition de nitrate d'argent ne soit point poursuivie au delà de la f. e. m. $(E_{Br})_e$ de la cellule potentiométrique; quant au dosage de la totalité des ions Br^- et Cl^- il pourra être effectué en utilisant la même électrode que pour les ions Cl^- seuls.

III. Sur l'application de l'argentométrie par potentiels repérés aux solutions d'ions Br^- et Cl^- obtenues après minéralisation par le peroxyde de sodium

J'ai tout d'abord vérifié que cette méthode permettait le titrage de la somme des halogènes par application pure et simple du mode opératoire décrit pour le microdosage du chlore seul (réactif titrant 0,01 N — f. e. m. de fin de titrage $= (E_{Cl})_e$)[14].

Quant au dosage du brome (avec du nitrate d'argent 0,002 N), il donne lieu aux anomalies attendues: c'est ainsi qu'après addition de réactif titrant en quantité équivalente au brome en solution, la f. e. m. de la cellule potentiométrique varie dans de larges limites suivant la composition du mélange chlore-brome; si inversement l'addition de nitrate d'argent est arrêtée lorsque la f. e. m. de la cellule atteint la valeur d'équivalence $(E_{Br})_e$ déterminée pour les ions Br^- seuls, le volume du réactif consommé excède le volume équivalent d'une quantité ε_{Br} variable avec la composition de la solution.

Le volume ainsi déterminé serait donc utilisable pour le microdosage du brome s'il était possible de lui faire subir une correction égale à ε_{Br} et prévisible d'après les données analytiques.

Or ε_{Br} varie en fonction de 3 paramètres caractérisant la solution d'ions halogènes:

1 — la force ionique
2 — la quantité d'ions Cl^- } ou composition de la solution en ions
3 — la quantité d'ions Br^- } halogènes.

Il importe d'en examiner l'influence.

Force ionique de la solution

La solution à titrer, préparée comme il a été indiqué, contient comme constituant principal du sulfate de sodium en quantité équivalente à la masse de peroxyde de sodium employée pour la minéralisation; la valeur de la force ionique ne varie donc pratiquement qu'en fonction des concentrations des ions SO_4^{--}, SO_4H^- et Na^+. *La masse de peroxyde de sodium ayant été fixée une fois pour toutes à 3 g* (cf. [14]) il en résulte que ces concentrations ne dépendent, en milieu légèrement acide, au voisinage de la neutralité, que du volume final de titrage V_f.

L'expérience montre effectivement que l'écart ε_{Br} ne varie pas sensiblement en fonction de l'acidité de la solution mais qu'il est d'autant plus faible que le volume V_f est plus grand, toutes autres conditions étant égales d'ailleurs; il s'ensuit que l'on a intérêt à donner à V_f une valeur aussi élevée que possible qui doit toutefois permettre de conserver une sensibilité potentiométrique de titrage suffisante. Nous avons été ainsi conduit à adopter le volume final $V_f = 200$ ml pour lequel la sensibilité potentiométrique est encore de l'ordre de grandeur de 1,5 millivolt par goutte de réactif titrant (0,025 ml) valeur juste compatible avec la technique et l'appareillage mis en œuvre.

Le volume choisi $V_f = 200$ ml présente d'ailleurs un autre avantage, celui de réduire à une vingtaine de secondes le temps nécessaire à la stabilisation de la f. e. m. finale de titrage alors qu'il atteint environ 5 min lorsque V_f n'est que de 80 ml (volume adopté dans le cas du microdosage du brome seul[14]).

V_f est l'unique caractéristique qui différencie la technique de dosage du brome dans ses mélanges avec le chlore de celle qui a été décrite pour le brome seul[14]. Cette technique sera appliquée intégralement, à ce détail près, dans toutes les déterminations ultérieures (mesures de $(E_{Br})_e$ ou titrages).

Composition de la solution en ions halogènes

Nous avons remarqué que l'écart ε_{Br} est reproductible et ne dépend que des quantités d'ions Br^- et Cl^- en présence dans la solution à titrer, sous réserve de maintenir constante la valeur finale V_f du volume de titrage.

Si ces quantités sont respectivement exprimées par les volumes u et v de réactif titrant 0,002 N qui leur sont équivalents il devrait exister une expression mathématique $\varepsilon_{Br} = \Phi(u, v)$ représentant la loi de variation de ε_{Br}. En fait, une formule de correction relative a déjà été établie et appliquée par *Flood* et *Bruun* [6, 7] en macroanalyse dans le cas où le point final du titrage du brome en présence de chlore est assimilé au point d'inflexion correspondant de la courbe d'argentométrie potentiométrique. Supposant comme ces auteurs une précipitation de

cristaux mixtes de bromure et de chlorure d'argent et partant des mêmes équations fondamentales, nous avons établi des expressions de ε_{Br} qui n'ont cependant pu permettre d'interpréter ou de prévoir nos résultats expérimentaux; il en a été de même lorsque l'hypothèse de la précipitation de cristaux mixtes a été complétée par une hypothèse d'adsorption[17].

Il restait donc à rechercher une éventuelle expression empirique $\varepsilon_{Br} = \Phi(u, v)$, sur la base de résultats numériques expérimentaux; pour qu'une telle relation puisse être facilement exploitable, il convient toutefois d'y remplacer les variables u et v qui sont les inconnues du problème par des données fournies par l'analyse, c'est-à-dire les volumes de réactif titrant s équivalent à la somme des halogènes et u' consommé au point final de titrage du brome; s et u' sont d'ailleurs liés aux inconnues par les relations simples:

$$s = u + v \qquad\qquad u' = u + \varepsilon_{Br}.$$

Il est, en outre, commode d'introduire une nouvelle variable

$$v' = s - u' = v - \varepsilon_{Br}{}^{*};$$

les formules représentant la loi de variation de ε_{Br} peuvent alors s'écrire:

$$\varepsilon_{Br} = \Phi[(u' - \varepsilon_{Br}), (v' + \varepsilon_{Br})]$$

et, s'il est possible d'extraire ε_{Br}, elles fournissent de nouvelles expressions de la forme:

$$\varepsilon_{Br} = F(u', v').$$

Nous avons donc établi expérimentalement un tableau de valeurs numériques de ε_{Br} pour des mélanges $u - v$ connus; afin de limiter raisonnablement l'étendue d'un tel travail, il a été tout d'abord nécessaire de définir un domaine de variations de u et de v. Nous l'avons dénommé domaine microanalytique, il est caractérisé par les doubles inégalités suivantes:

$0 < u \leqq 10$ ml de réactif 0,002 N.
$0 < v \leqq 10$ ml de réactif 0,002 N.

Les déterminations qui ont été effectuées ont montré en premier lieu qu'il convenait d'éliminer toutes valeurs de u inférieures à 0,5 ml car les variations de ε_{Br} dans ce domaine ne semblaient pas suivre une loi correspondant à un phénomène physique simple. Sous cette réserve nous avons pu observer que pour toute valeur constante de v la variation de ε_{Br} en fonction de u' avait une allure logarithmique et pouvait s'écrire:

$$(\varepsilon_{Br})_v = \alpha_v \log_{10}(\gamma + u') + \beta_v.$$

* u' et v' sont respectivement les volumes de réactif non corrigés correspondant aux titrages des ions Br^- et Cl^-.

Dans cette équation on peut attribuer au coefficient γ une valeur constante tandis que l'on constate que les coefficients α_v et β_v sont des fonctions linéaires de v[17]; la loi empirique représentative des variations de ε_{Br} ainsi établie a pour expression:

$$\varepsilon_{Br} = (0{,}072\,v + 0{,}144)\log_{10}(3 + u') - (0{,}02\,v' + 0{,}088) \qquad (1)$$

Si on lui adjoint la relation $v = v' + \varepsilon_{Br}$ il est aisé d'éliminer v de l'équation (1); il vient alors finalement:

$$\varepsilon_{Br} = \frac{(0{,}072\,v' + 0{,}144)\log_{10}(3 + u') - (0{,}02\,v + 0{,}088)}{1{,}02 - 0{,}072\log_{10}(3 + u')}. \qquad (2)$$

La comparaison des valeurs de ε_{Br} fournies par l'expérience ou par le calcul (formules 1 ou 2), montre que leur écart absolu moyen est égal à 0,013 ml tandis que les valeurs expérimentales extrêmes de ε_{Br} obtenues pour un même couple de paramètres $u - v$ peuvent différer de 0,02 à 0,03 ml; l'accord des expressions mathématiques 1 et 2 avec l'expérience est donc des plus satisfaisants; on remarque toutefois que pour les faibles teneurs en chlore ($v < 1$), le calcul donne lieu à des corrections ε_{Br} anormalement élevées; en particulier, en l'absence de chlore ($v = 0$) alors qu'il n'existe normalement aucune correction à apporter au microdosage du brome, les formules fournissent cependant une valeur de ε_{Br} non négligeable.

En fait, des déterminations expérimentales effectuées pour des faibles valeurs de v montrent que ε_{Br}, d'abord pratiquement nul pour $v \leqq 0{,}5$, croît rapidement de $v = 0{,}5$ à $v = 1$ et suit au-delà de $v = 1$ les variations représentées par les précédentes formules, quelle que soit la valeur de u considérée dans le domaine microanalytique.

Dans la pratique, il apparaît que les variations de la correction ε_{Br} dans la zône $0{,}5 \leqq v \leqq 1$ du domaine microanalytique peuvent être représentées, pour une même valeur de u, par interpolation linéaire entre les valeurs que prend cette correction pour $v = 0{,}5$ et $v = 1$ (d'après la formule 1), soit encore entre $\varepsilon_{Br} = 0$ et

$$\varepsilon_{Br} = 0{,}216\ \log(3 + u') - 0{,}108;$$

il vient donc:

$$\varepsilon_{Br} = \frac{v - 0{,}5}{1 - 0{,}5}\,[0{,}216\log_{10}(3 + u') - 0{,}108] =$$

$$(v - 0{,}5)\,[0{,}432\log_{10}(3 + u') - 0{,}216] \qquad (3)$$

ce qui s'écrit, après élimination de v comme dans la formule 1:

$$\varepsilon_{Br} = (v' - 0{,}5)\,\frac{0{,}432\log_{10}(3 + u') - 0{,}216}{1{,}216 - 0{,}432\log_{10}(3 + u')}. \qquad (4)$$

Ainsi la connaissance de u' et de v' permet de déterminer:

1°) la valeur de ε_{Br} qui peut être nulle,

$$\varepsilon_{Br} = 0 \tag{5}$$

ou se calculer d'après les formules 2 ou 4,

2°) les valeurs de $u = u' - \varepsilon_{Br}$ et $v = v' + \varepsilon_{Br}$ fournissant ainsi la solution du problème de microanalyse.

On peut toutefois se demander s'il est possible d'exploiter des déterminations analytiques u' et v' correspondant à des mélanges $u - v$ situés à l'extérieur du domaine considéré (valeurs de u ou (et) de v supérieures à 10 ml).

Avant de répondre à cette question, il convient tout d'abord de remarquer que la microanalyse élémentaire est surtout réservée à l'étude de produits définis pour lesquels les volumes u et v sont généralement entre eux dans un rapport simple; il est alors aisé de choisir judicieusement la prise d'essai analytique pour que ces paramètres appartiennent au domaine microanalytique.

Dans tous les autres cas, l'interprétation des résultats u' et v' est subordonnée à la détermination expérimentale préalable de ε_{Br} sur des mélanges synthétiques $u - v$ dont l'identité avec le mélange inconnu peut-être réalisée par approximations successives.

Toutefois, la délimitation de domaines d'extrapolation satisfaisante des formules de calcul de ε_{Br} permet de rendre exceptionnel le recours à ce long processus expérimental; ce travail a pu être effectué sur la base d'une simple comparaison entre les valeurs extrapolées et déterminées expérimentalement de ε_{Br}[17].

Nous définirons avec précision dans le tableau I les limites ainsi établies pour les domaines d'extrapolation explorés.

IV. Modes opératoires

Nous aborderons tout d'abord le problème le plus général de la microanalyse des mélanges chlore-brome qui comporte le dosage de chacun de ces deux éléments. Il peut cependant arriver que seule importe la connaissance de la teneur de l'un des halogènes; il est alors intéressant de rechercher la possibilité d'application d'un protocole d'analyse plus simple. Ce problème particulier peut recevoir effectivement une solution partielle dans le cas du dosage de brome en présence de chlore, il sera traité en second lieu.

A. *Microdosages du chlore et du brome dans leurs mélanges*

Les formules 2 et 4 de calcul de la correction ε_{Br} comportent deux paramètres u' et v'. u' est le résultat du titrage effectif des ions Br^-

en présence d'ions Cl^-; v' est la différence $v' = s - u'$ dans laquelle s représente le volume de nitrate d'argent équivalent à la somme des ions Br^- et Cl^- dans la même prise d'essai.

Les conditions des déterminations de u' et de la somme des halogènes étant différentes, il convient de les effectuer sur deux prises d'éssais distinctes.

Sur l'une d'entre elles pesant μ_1 mg (5 à 7 mg suivant les cas) on détermine le volume q ml de nitrate d'argent 0,01 N équivalent à la somme des halogènes par application pure et simple du mode opératoire que nous avons décrit antérieurement pour le chlore seul[14].

Sur l'autre pesant μ_2 mg (2 à 3 mg suivant les cas) on détermine le volume u' de nitrate d'argent 0,002 N apparemment équivalent au brome par application du mode opératoire que nous avons antérieurement décrit pour le dosage du brome seul[14], mais en élevant le volume final de titrage à la valeur $V_f = 200$ ml.

Le volume v' apparemment équivalent au chlore, rapporté à la prise de μ_2 mg sera donc donné par la formule:

$$v' = s - u' = 5\,\frac{\mu_2}{\mu_1}\,q - u' \text{ ml de nitrate d'argent 0,002 N.}$$

Il reste à déterminer la correction ε_{Br} qui permettra le calcul des volumes corrigés $u = u' - \varepsilon_{Br}$ et $v = v' + \varepsilon_{Br}$ effectivement équivalents au brome et au chlore contenus dans la prise μ_2. Tous résultats qui fourniraient des valeurs de u inférieures à 0,5 ml devraient être rejetés car dans cette zône la correction ε_{Br} peut en effet atteindre une côte relativement élevée sans pouvoir toutefois être déterminée avec sûreté. Hormis ce cas particulier, les teneurs en brome et en chlore cherchées auront pour expressions:

$$\text{Brome } \% = \frac{15{,}9832\,u}{\mu_2} \qquad \text{Chlore } \% = \frac{7{,}0917\,v}{\mu_2}$$

La valeur de ε_{Br} peut être nulle ou se calculer d'après les formules 2 ou 4 selon les valeurs de u et de v; les différentes éventualités qui peuvent se présenter sont examinées dans le tableau I.

Dans la pratique on choisit dans ce tableau-guide la formule appropriée de calcul de ε_{Br} sur la base des valeurs u' et v' fournies directement par l'analyse sous réserve de vérifier a posteriori qu'elle correspond bien aux valeurs finalement trouvées pour u et v. Il est d'ailleurs recommandable, dans la mesure du possible, d'effectuer des prises d'essai qui permettent l'emploi de la formule 2 qui est la plus générale.

Lorsque dans certains cas spéciaux les résultats de titrage u' et v'

Tableau I. Guide pour le choix de la formule de calcul de ε_{Br}

Domaine microanalytique $0{,}5 \leqq u \leqq 10$ $0 < v \leqq 10$	$1 \leqq v \leqq 10$* $0{,}5 \leqq v \leqq 1$ $v \leqq 0{,}5$	formule 2 formule 4 formule 5
Domaine d'extrapolation de l'excès de chlore $v > 10$	$10 < v \leqq 15$ $0{,}5 \leqq u \leqq 1$	formule 2
	$10 < v \leqq 15$ $9 \leqq u \leqq 10$	formule 2
Domaine d'extrapolation de l'excès de brome $u > 10$	$10 \leqq u \leqq 15$ $1 < v \leqq 10$	formule 2
	$15 \leqq u \leqq 20$ $1 \leqq v \leqq 5$	formule 2

* la formule 2 peut encore s'appliquer pour toutes valeurs de v excédant 10 ml, jusqu'au voisinage de 11 ml et pour toute valeur de u du domaine microanalytique.

Formule 2 $$\varepsilon_{Br} = \frac{(0{,}072\,v' + 0{,}144)\log_{10}(3+u') - (0{,}02\,v' + 0{,}088)}{1{,}02 - 0{,}072\log_{10}(3+u')}$$

Formule 4 $$\varepsilon_{Br} = (v' - 0{,}5)\,\frac{0{,}432\log_{10}(3+u') - 0{,}216}{1{,}216 - 0{,}432\log_{10}(3+u')}$$

Formule 5 $\varepsilon_{Br} = 0$.

ne correspondent pas à des valeurs de u et v permettant l'emploi des formules de calcul de ε_{Br}, il reste cependant possible de les exploiter pour l'analyse. A cette fin on détermine expérimentalement la correction ε_{Br} à leur appliquer sur une cellule potentiométrique type dont les paramètres u_1—v_1 s'obtiennent à partir des relations

$$u_1 = u' - (\varepsilon_{Br})_{calc.} \qquad v_1 = v' + (\varepsilon_{Br})_{calc.}$$

dans lesquelles $(\varepsilon_{Br})_{calc.}$ est calculée en première approximation d'après la formule 2. Si exceptionnellement les valeurs de u et v obtenues sont très éloignées des domaines d'extrapolation prospectés il pourra devenir nécessaire de déterminer par approximations expérimentales successives

$$(\varepsilon_{Br})_1 \ldots\ldots (\varepsilon_{Br})_i \ldots\ldots (\varepsilon_{Br})_n$$

sur des cellules potentiométriques types de paramètres $u_i = u' - (\varepsilon_{Br})_{i-1}$ et $v = v' + (\varepsilon_{Br})_{i-1}$ jusqu'à ce que la dernière valeur $(\varepsilon_{Br})_n$ ainsi obtenue soit pratiquement identique à la précédente $(\varepsilon_{Br})_{n-1}$; si elle est reproductible, elle permet de calculer enfin $u = u' - (\varepsilon_{Br})_n$ et $v = v' + (\varepsilon_{Br})_n$ et fournit par conséquent la solution du problème cherché.

B. *Microdosage de l'un des halogènes (chlore ou brome) en présence de l'autre sur une seule prise d'essai*

La méthode décrite au paragraphe précédent comporte deux déterminations distinctes effectuées sur deux prises d'essai analytiques et conduit aux microdosages du chlore et du brome; il convient de rechercher l'éventuelle possibilité d'effectuer la détermination d'un seul des halogènes sur un prélèvement unique.

Dans le cas du chlore, la f. e. m. d'équivalence $(E_{Cl})_e$ ne permet de définir que le point final du titrage de la somme des halogènes du mélange; il sera donc toujours nécessaire de déterminer accessoirement le brome afin d'obtenir ensuite le chlore par différence. A cet effet, il serait éventuellement possible de doser le brome sur la prise d'essai servant à la détermination de la totalité des halogènes en arrêtant intermédiairement le titrage à la f. e. m. d'équivalence $(\varepsilon_{Br})_e$, mais il deviendrait alors nécessaire d'effectuer une nouvelle étude des corrections ε_{Br} dans les conditions actuelles et défavorables de la solution*.

Nous nous limiterons donc à l'étude du microdosage du brome en présence de chlore sur une prise d'essai unique. A cette fin, il convient de rechercher tout d'abord l'influence d'une éventuelle approximation de la détermination de v sur la précision du calcul algébrique de ε_{Br}; elle est mise en évidence par l'examen de la dérivée partielle:

$$\frac{\partial \varepsilon_{Br}}{\partial v} = 0{,}072 \log_{10} (3 + u') - 0{,}02 \qquad (6)$$

déduite de l'équation 1.

Si nous nous limitons au domaine microanalytique, on peut admettre que $3 + u' < 13$ soit $\log (3 + u') < 1{,}114$; il en résulte que

$$\frac{\partial \varepsilon_{Br}}{\partial v} < 0{,}06 \text{ et par suite } |\triangle \varepsilon_{Br}| < 0{,}06 |\triangle v|.$$

Or si après avoir déterminé u' on poursuit le titrage par argentométrie potentiométrique jusqu'à la f. e. m. d'équivalence apparente $(E_{Cl})_e$ du chlore, l'expérience montre que l'on ne peut déterminer ainsi v' qu'avec une très grossière approximation car la sensibilité potentiométrique est alors très faible; on peut estimer à environ 0,5 ml l'erreur maximum $|\triangle v'|$ qui peut être corrélativement commise sur la détermination de v'.

Si nous rappelons d'autre part que $v = v' + \varepsilon_{Br}$ et que par conséquent $|\triangle v| \leqq |\triangle v'| + |\triangle \varepsilon_{Br}|$ il vient finalement $|\triangle \varepsilon_{Br}| < \dfrac{0{,}06}{1 - 0{,}06} |\triangle v'|$ soit sensiblement $|\triangle \varepsilon_{Br}| < 0{,}03$ ml.

* cf. ce travail sur le choix du volume final V_f (§ II).

Cette limite d'erreur est du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales susceptibles d'être commises sur la détermination directe de u'; on peut donc conclure qu'il est effectivement possible de doser le brome en présence de chlore sur une prise d'essai unique, sur la base des déterminations successives de u' et de v', mais que les résultats corrigés de titrage du brome peuvent être entachés d'une erreur absolue deux fois plus élevée que l'erreur normale; la rigueur de cette conclusion peut cependant être parfois atténuée si l'on prend soin de calculer exactement la limite supérieure de $|\triangle \varepsilon_{Br}|$ d'après l'équation 6, pour chaque titrage particulier.

Il importe d'ailleurs de remarquer que la détermination de v', qui est nécessaire pour le calcul ultérieur de ε_{Br}, n'est cependant pas toujours possible quelle que soit la quantité d'ions Cl^- présents dans la solution. C'est ainsi qu'il est nécessaire de consommer un volume «mort» de nitrate d'argent 0,002 N atteignant 2 ml pour élever la f. e. m. d'une cellule contenant exclusivement des ions Br^- de la valeur $(E_{Br})_e$ des conditions d'équivalence du brome à la valeur $(E_{Cl})_e$ des conditions d'équivalence du chlore malgré l'absence de cet élément. La même observation est d'ailleurs également valable pour tous les mélanges brome-chlore caractérisés par une valeur de v inférieure à 2 ml.

La possibilité d'application de la méthode abrégée de microdosage du brome en présence de chlore implique donc la présence nécessaire dans la solution à titrer d'une quantité minimum de chlore équivalente à 2 ml de réactif titrant 0,002 N.

L'emploi de cette méthode est en outre handicapé dans les titrages en série par la nécessité de reformer l'électrode d'argent après chaque détermination avant d'effectuer le microdosage des ions Br^- dans la suivante*.

L'avantage de la prise d'essai unique présente donc en contrepartie quelques inconvénients dont ne souffre pas la précédente méthode.

V. Résultats et conclusions

A. *Microdosages du chlore et du brome dans leurs mélanges*

De multiples microdosages du chlore et du brome effectués sur des mélanges synthétiques de produits organiques chlorés et bromés nous ont permis d'établir que la méthode d'argentométrie par potentiels repérés fournit des résultats sensiblement aussi précis que dans le cas des composés comportant un seul halogène[14], lorsqu'elle est couplée avec la minéralisation de la matière organique par le peroxyde de sodium.

* La précipitation de chlorure d'argent dans la dernière partie du titrage altère en effet la formation primitive de l'électrode (cf. paragraphe «*Electrode d'argent*»).

Les limites de l'erreur absolue moyenne sont en effet d'environ $\pm$ 0,15% pour le brome et $\pm$ 0,20% pour le chlore lorsque ces deux éléments sont dosés d'après le mode opératoire général comportant deux prises d'essais distinctes.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats des microdosages du chlore et du brome sur le dibromodiphényltrichloroéthane pour corroborer cette conclusion; ils sont réunis dans le tableau II qui a été d'ailleurs

Tableau II

Feuille de calcul des microdosages du chlore et du brome dans le dibromodiphényltrichloroéthane

μ_1 mg	q ml	q/μ_1*	
4,018	4,53	1,1275	$\Sigma\mu_1 = 13,154$; $\Sigma q = 14,83$; $5\frac{\Sigma q}{\Sigma\mu_1} = 5,637$
4,466	5,03	1,1262	
4,670	5,27	1,1284	$s = 5\frac{\Sigma q}{\Sigma\mu_1}\mu_2$ ml

μ_2 mg	s ml	u' ml	v' $(s-u')$ ml	ε_{Hr} ml	u $(u'-\varepsilon_{Br})$ ml	v $(v'+\varepsilon_{Br})$ ml	Brome %		Chlore %	
							calculé	trouvé	calculé	trouvé
2,230	12,57	5,44	7,13	0,397	5,043	7,527	36,04	36,14	23,99	23,93
2,485	14,01	6,05	7,96	0,462	5,588	8,422		35,94		24,03
4,115	23,20	10,12	13,08	**0,919	9,201	13.999		35,73		24,12

* Le calcul des rapports q/μ_1 a pour but de contrôler la concordance des différentes déterminations effectuées sur la somme des halogènes.

** Calculé par extrapolation de la formule 2 (cf. tableau 2).

mis à profit pour montrer comment il est possible de conduire les calculs d'une analyse comportant des déterminations multiples des volumes q et u'.

Les erreurs absolues commises sur la détermination des teneurs centésimales de chaque élément sont de:

+ 0,10; — 0,10; et — 0,31 pour le brome
et de: — 0,06; + 0,04; et + 0,13 pour le chlore;
leurs moyennes sont bien comprises entre les limites annoncées.

B. *Microdosage du brome en présence de chlore sur une seule prise d'essai*

Nous avons reporté dans le tableau III un exemple de dosages du brome en présence de chlore, effectués sur prises d'essais uniques de dibromodiphényltrichloroéthane.

L'examen de ce tableau montre que dans le cas particulier considéré les résultats des microdosages du brome sont aussi précis que les précédents

Tableau III.

Microdosage du brome dans le dibromodiphényltrichloroéthane avec déterminations de u' et de v' sur une prise d'essai unique

μ_2 mg	u' ml	s (ml) trouvé	s (ml) calculé	v' $(s-u')$ ml	ε_{Br} ml	u $(u'-\varepsilon_{Br})$ ml	Brome % calculé	Brome % trouvé
2,202	5,32	12,60	12,41	7,28	0,40	4,92	36,04	35,71
2,174	5,27	12,24	12,25	6,97	0,382	4,89		35,95
2,253	5,49	13,11	12,70	7,62	0,42	5,07		35,97

(tableau II) bien que les erreurs commises sur v' atteignent respectivement + 0,19 ml, — 0,01 ml et + 0,41 ml pour chacune des trois déterminations effectuées. La méthode abrégée de dosage de brome en présence de chlore présente donc également un intérêt certain, sous réserve de respecter les conditions étudiées lors de la description du mode opératoire.

Résumé

La méthode antérieurement décrite de microdosage du chlore ou du brome par argentométrie par potentiels repérés couplée à la minéralisation préalable des composés organiques par le peroxyde de sodium a été étendue au cas de la présence simultanée des deux halogènes.

Elle comporte alors, en général, deux déterminations effectuées sur deux prises d'essais distinctes pesant respectivement μ_1 et μ_2 mg.

La première est effectuée sur la prise d'essai μ_1 (environ 5 mg) avec du nitrate d'argent 0,01 N; elle fournit le volume q ml de réactif équivalent à la somme des deux halogènes; le point final de titrage est déterminé par repérage du potentiel d'une électrode d'argent dans les conditions d'équivalence du microdosage du chlore.

La seconde est effectuée sur la prise d'essai μ_2 (environ 2 à 3 mg) avec du nitrate d'argent 0,002 N; elle fournit le volume u' *non corrigé* de réactif équivalent au brome; le point final de titrage est déterminé par repérage du potentiel d'une électrode d'argent dans les conditions d'équivalence du microdosage du brome *seul*.

Le volume v' *non corrigé* de réactif 0,002 N équivalent au chlore, dans la prise μ_2 est fourni par l'égalité:

$$v' = \left(5\,\frac{\mu_2}{\mu_1}\,q - u'\right) \text{ml}.$$

On obtient les volumes u et v de réactif 0,002 N réellement équivalents au brome et au chlore contenus dans la prise μ_2 d'après les relations

$$u = (u' - \varepsilon_{Br})\,\text{ml} \qquad (v = v' + \varepsilon_{Br})\,\text{ml}.$$

ε_{Br} est une correction qui dépend de la masse de peroxyde de sodium employée (3 grammes), de la nature de l'acide utilisé pour la neutralisation et l'acidification de la solution (acide sulfurique) et du volume final de titrage du brome (200 ml). Dans le cas le plus général [$0{,}5 \leqq u \leqq 10$ ml — $1 \leqq v \leqq 10$ ml] ε_{Br} peut se calculer d'après l'équation empirique suivante:

$$\varepsilon_{Br} = \frac{(0{,}072\,v' + 0{,}144)\,\log_{10}(3 + u') - (0{,}02\,v' + 0{,}088)}{1{,}02 - 0{,}072\,\log_{10}(3 + u')}$$

qui est d'ailleurs susceptible d'être extrapolée dans certains domaines limitrophes.

Les teneurs en chlore et en brome cherchées s'obtiennent à partir des formules:

$$\text{Br}\,\% = \frac{15{,}9832\,u}{\mu_2} \qquad \text{Cl}\,\% = \frac{7{,}0917\,v}{\mu_2}.$$

La précision des résultats est comparable à celle que l'on obtient pour chacun des halogènes seuls; l'erreur absolue moyenne est de l'ordre de grandeur de $\pm 0{,}15\%$ pour le brome et de $\pm 0{,}20\%$ pour le chlore.

Zusammenfassung

Die seinerzeit beschriebene Methode zur Mikrobestimmung von Chlor und Brom durch Silbernitrattitration mit vorbestimmtem Potential nach vorhergehender Zerstörung des organischen Materials mit Natriumperoxyd wurde für die gleichzeitige Anwesenheit der beiden Halogene erweitert.

Das hier beschriebene Verfahren beinhaltet zwei Bestimmungen in zwei Einwaagen vom Gewicht μ_1 bzw. μ_2 mg. Die erste Bestimmung, ausgeführt mit einer Einwaage von etwa 5 mg, ergibt ein Volumen von q ml der verbrauchten 0,01-n Silbernitratlösung, das der Summe der beiden Halogene äquivalent ist. Der Endpunkt der Titration wird durch Einstellung des Potentials einer Silberelektrode erhalten, das den Bedingungen der Chlormikrobestimmung entspricht. Die zweite Bestimmung, ausgeführt mit einer Einwaage von etwa 2 bis 3 mg, ergibt das nicht korrigierte Volumen u' an 0,002-n Silbernitratlösung, das dem Bromgehalt äquivalent ist. Der Endpunkt der Titration wird durch Einstellung des Potentials einer Silberelektrode erhalten, das den Bedingungen der Mikrobestimmung von Brom allein entspricht. Das nicht korrigierte Volumen v' der 0,002-n Maßlösung, das dem Chlorgehalt der zweiten Einwaage entspricht, ergibt sich aus der Gleichung:

$$v' = \left(5 \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot q - u'\right) \text{ml}.$$

Die Volumina u und v der 0,002-n Maßlösung, die dem Brom- bzw. Chlorgehalt in der Einwaage μ_2 tatsächlich äquivalent sind, erhält man aus den Beziehungen:

$$u = (u' - \varepsilon_{Br})\,\text{ml} \qquad \text{und} \qquad v = (v' + \varepsilon_{Br})\,\text{ml}.$$

ε_{Br} ist eine von der verwendeten Menge Natriumperoxyd (3 g), von der Art der zur Neutralisation und zum Ansäuern verwendeten Säure (H_2SO_4)

und vom Endvolumen der Lösung bei der Bromtitration (200 ml) abhängige Korrekturgröße.

Im allgemeinsten Fall ($0{,}5 \leqq u \leqq 10$ ml $- 1 \leqq v \leqq 10$ ml) läßt sich ε_{Br} aus folgender empirischer Gleichung errechnen.

$$\varepsilon_{Br} = \frac{(0{,}072v' + 0{,}144)\log_{10}(3 + u') - (0{,}02v' + 0{,}088)}{1{,}02 - 0{,}072\log_{10}(3 + u')}$$

Diese kann man im übrigen in bestimmten Grenzfällen extrapolieren.

Der gesuchte Gehalt an Chlor und Brom ergibt sich aus den Gleichungen:

$$\text{Br}\,\% = \frac{15{,}9832\,u}{\mu_2} \qquad \text{Cl}\,\% = \frac{7{,}0917\,v}{\mu_2}$$

Die Genauigkeit der Resultate ist jener vergleichbar, die man für Chlor oder Brom allein erhält. Der mittlere absolute Fehler ist für Br von der Größenordnung $\pm$ 0,15%, für Chlor $\pm$ 0,20%.

Summary

The method previously described for the microdetermination of chlorine and bromine by argentometry by reference potentials combined with preliminary mineralization of organic compounds by means of sodium peroxide has been extended to the case in which both halogens are present. The method in general involves two determinations conducted on two separate samples weighing respectively μ_1 and μ_2 mg.

The first is made on the sample μ_1 (about 5 mg) with silver nitrate (0.01 N). It gives the volume q ml of reagent that is equivalent to the sum of the two halogens. The endpoint of the titration is determined by reference to the potential of a silver electrode under the equivalence conditions of the microdetermination of chlorine.

The second titration is made with the sample μ_2 (about 2 to 3 mg) with 0.002 N silver nitrate. It gives the volume u' *(uncorrected)* of reagent equivalent to the bromine. The endpoint is determined by reference to the potential of a silver electrode under the equivalent conditions of the microdetermination of bromine *alone*.

The volume v' *(uncorrected)* of reagent (0.002 N) equivalent to the chlorine in the sample μ_1 is given by the expression:

$$v' = \left(5\frac{\mu_1}{\mu_2}q - u'\right) \text{ ml}.$$

The volumes of 0.002 N reagent, u and v, actually equivalent to the bromine and chlorine contained in the sample μ_2 are obtained from the relations:

$$u = (u' - \varepsilon_{Br}) \text{ ml} \qquad v = (v' + \varepsilon_{Br}) \text{ ml}.$$

ε_{Br} is the correction to be applied. Its value depends on the amount of sodium peroxide used (3 grams), the nature of the acid used for the neutralization and acidification of the solution (sulfuric acid), and the final volume in which the bromine is titrated (200 ml). In the most general case [$0.5 < u < 10$ ml $- 1 < v < 10$ ml] ε_{Br} can be calculated from the empirical equation:

$$\varepsilon_{Br} = \frac{(0.072\,v' + 0.144)\log_{10}(3 + u') - (0.02v' + 0.088}{1.02 - 0.072\log_{10}(3 + u)'}$$

This expression is capable of extrapolation into certain limiting regions.

The content of chlorine and of bromine desired are obtained by means of the expressions:

$$\% \text{ Br} = \frac{15.9832\ u}{\mu_2} \qquad \% \text{ Cl} = \frac{7.0917\ v}{\mu_2}$$

The precision of the results is comparable to that obtained from separate determinations of the halogens. The mean absolute error is of the order of $\pm 0.15\%$ for bromine and $\pm 0.20\%$ for chlorine.

Discussion

Mr. *L. Moelants* (Mortsel): Cette méthode s'applique-t-elle également dans le cas où la concentration du brome est très faible devant celle du chlore? Je désirerais poser la même question pour le cas de l'iode en présence de brome.

Mr. *R. Lévy:* Il existe des limites d'application à la formule de correction (2) que j'ai indiquée; les limites inférieures correspondant à des volumes $u = 0{,}5$ ml pour le brome et $v = 1$ ml pour le chlore; les limites supérieures sont $u = v = 10$ ml avec certaines possibilités d'extrapolation qui sont indiquées dans ma communication.

On peut toutefois généraliser l'emploi de la formule (2) en introduisant dans la solution à analyser 0,5 ml d'une solution de bromure de potassium 0,002 N et 1 ml d'une solution de chlorure de potassium 0,002 N. Ces valeurs seront ensuite évidemment retranchées des volumes de nitrate d'argent 0,002 N consommés par le titrage potentiométrique. Dans ces conditions on peut abaisser la limite inférieure de dosage du brome en présence de chlore à la quantité équivalente à une goutte de réactif titrant 0,002 N (0,03 ml). Quant à la limite inférieure du chlore dosable elle peut être abaissée, suivant un processus analogue, à une quantité équivalente à une goutte de réactif titrant 0,01 N.

Les microdosages du brome et de l'iode sous forme d'ions Br^- et I^- simultanément présents dans la solution obtenue après minéralisation seront l'objet d'une publication ultérieure. Il est toutefois possible d'indiquer que la mise en oeuvre d'une nouvelle technique de microdosage argentométrique des ions I^- par la méthode des potentiels repérés et comportant en particulier, un titrage à chaud, à une température de 80° (dont il suffit de maintenir la constance à $\pm 5°$ près), élimine toutes difficultés de microdosage de l'iode en présence de brome même lorsque le premier de ces éléments est en très faibles proportions par rapport au second.

Il est de même possible de doser les 3 éléments dans des mélanges ternaires iode, brome et chlore. Ce travail sera également l'objet d'une publication ultérieure.

Bibliographie

[1] *J. F. Alicino, A. Crickenberger* et *B. Reynolds*, Analyt. Chemistry **21**, 755 (1949).

[2] *R. Belcher* et *G. Ingram*, Analyt. Chim. Acta **7**, 319 (1952).

[3] *G. Charlot* et *D. Bezier*, Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale. Paris: Masson. 1945. p. 117.

[4] *H. Chateau* et *J. Pouradier*, C. r. acad. sci., Paris **234**, 623 (1952).

[5] *W. Clark*, J. Chem. Soc. London (Transactions) **1926**, 749.

[6] *H. Flood*, Z. anorg. Chem. **229**, 76 (1936).

[7] *H. Flood* et *B. Bruun*, Z. anorg. Chem. **229**, 85 (1936).

[8] *H. Flood* et *E. Sletten*, Z. analyt. Chem. **115**, 30 (1938/39).
[9] *G. Ingram*, Mikrochem. **36/37**, 690 (1951).
[10] *G. Kainz*, Mikrochem. **38**, 124 (1951).
[11] *G. Kainz* et *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 292 (1952).
[12] *I. M. Kolthoff* et *E. T. Eggersten*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1036 (1939).
[13] *F. W. Küster*, Z. anorg. Chem. **19**, 81 (1899).
[14] *R. Lévy*, Mikrochem. **36/37**, 741 (1951).
[15] *R. Lévy*, C. r. acad. sci., Paris **235**, 882 (1952).
[16] *R. Lévy*, Bull. soc. chim. France **1952**, 672.
[17] *R. Lévy*, en cours de publication.
[18] *F. Martin*, Mikrochem. **36/37**, 52 (1951).
[19] *E. Müller*, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 6ème ed. Leipzig: Steinkopff. p. 120.
[20] *J. H. Northrop*, J. Gen. Physiol. **31**, 213 (1948).
[21] *J. Pinkhof*, Dissertation, Amsterdam 1919.
[22] *M. B. Shchigol*, Zavodskaya Lab. **15**, 523 (1949).
[23] *A. Thiel*, Z. anorg. Chem. **24**, 1 (1900).
[24] *L. M. White* et *M. D. Kilpatrick*, Analyt. Chemistry **22**, 1049 (1950).
[25] *F. P. W. Winteringham*, *R. G. Bridges* et *A. Harrisson*, J. Science of Food and Agriculture **1**, 185 (1950).
[26] *B. Wurzschmitt*, Chem.-Ztg. **74**, 356 (1950); Mikrochem. **36/37**, 769 (1951).
[27] *M. C. Yutzy* et *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 916 (1937).

Brooklyn College, Brooklyn 10, N. Y.

Recent Advances in the Application of Micromethods to the Identification of Organic Compounds

By

Nicholas D. Cheronis

With 7 Figures

(Received March 1, 1955)

Part I. — The Microdetection of Fatty Acids

The present discussion will be restricted to a summary of the work that has been done during the past few years in the author's laboratory in the application of micromethods to the identification of organic compounds. Some of this work has been published[1, 2] but the main parts of this presentation on the characterization of aliphatic carboxylic acids and the use of tetrazolium salts as microchemical reagents have only recently been completed.

Proof of Identity

The determination of the identity of an unknown organic compound involves proof that the unknown bears complete similarity to one of the large number of organic compounds described in the literature. Thus the proof that *A* is identical to *B* from an operational point of view means that when *A* and *B* have been purified by several fractionations they exhibit substantially identical physical and chemical properties.

Some proofs of identity are more rigorous than others, depending upon the number and kind of properties that have been determined and compared. For example, in routine work the proof that *A* and *B* are identical is made frequently after one or two tests that are based on the formation of a colored complex or a precipitate, or generally on the similarity of behavior of *A* and *B* towards a reagent *C*. Such practice is admissible in routine work with certain reservations. For example, if an acidic solid is isolated from a natural product and is identified on the basis of color tests as *dl*-tartaric acid and it melts at 204° to 206° with

some decomposition, such identification is tentative. For a definite proof according to the author's point of view it would be necessary to show that the melting point does not change on further fractionation or when admixed with known pure *dl*-tartaric acid. The same proof may be effected by preparing a derivative such as the *p*-nitrobenzyl ester or the amide of the compound and determining their melting points. In general, proof of identity on the basis of one physical constant and one color reaction (particularly of liquid compounds), though admissible in a number of instances, is not regarded as conclusive. The reason for this is that few color reactions are specific for a particular organic compound.

For absolute proof of the identity of any organic compound the author believes that besides the usual color classification reactions, data on at least two constants should be available, one of which preferably should be the melting point or some other constant of a derivative of the compound under investigation. The reasons for this thesis will be clarified by the discussion in the following sections.

Systematic Determination of Identity

The systematic determination of identity involves the following three steps:

1. Is the unknown a pure compound or a mixture? It is seldom that one meets with an unknown which is a relatively pure compound, unless it is handed in a test tube, vial or bottle as an "unknown" to the student. The first step, therefore, involves the determination of the number of components in the unknown and the isolation and purification of the various components before any of the other steps are taken.

2. Once one or more relatively pure compounds have been isolated, it is possible by following one of the standard schemes of qualitative analysis to assign the unknown first to a large group of compounds on the basis of solubility, elements present, and reaction to indicators. Then stepwise tests restrict the classification to fewer and fewer possibilities, until by correlation of all the data available a provisional assumption can be made that the compound on hand bears similarity to a compound listed in the literature.

3. Finally the provisional assumption is confirmed or discarded by reactions of the unknown with definite reagents whereby so-called derivatives are obtained, which are then compared with the melting points of the same derivatives described in the literature for the compound provisionally assumed to be identical with the unknown.

Modification of the Systematic Approach

The systematic approach is usually modified in the hands of the experienced worker, particularly when the quantities of the isolated un-

known are in the milligram range, or when it is extremely difficult to isolate a pure substance. The experienced worker can often identify a substance without going through the systematic steps outlined above. For example the melting phenomena observed through the microscope on a hot stage[3] frequently give hints regarding the probable nature of the material, particularly when its origin and use are known. In such cases it is possible to modify the systematic procedure by elimination of some of the steps such as the analysis for elements and the solubility tests. Often the practice in such cases is to perform one or two color tests and eliminate the derivatization step. In the author's opinion this is admissible in routine work when the origin and use of the substance sought is known. However, since most of the color or precipitation tests are not specific it appears that for a rigorous proof at least one or two constants are required.

The use of micromethods in the identification of organic compounds is indicated not only when the quantity of material under investigation is limited to a few milligrams, but also when the amount of material is large, for obvious reasons. When the quantity is large it is relatively simple to separate a mixture into pure components and then determine the constants and identity of each. However, with microquantities there is a natural tendency to avoid isolating pure substances. In such cases the melting or boiling points are wide ranges of temperature which can hardly be called physical constants. This is particularly true when an attempt is made to identify organic substances in microgram quantities.

The Identification of Microquantities of Organic Substances

When the amount of material under investigation is a few milligrams it is possible to adapt the classical steps of the systematic determination of identity to small quantities. The work of *Schneider*[4], *Cheronis* and *Entrikin*[5] and *Cheronis*[2], outlines procedures by which all the identification steps can be carried out with milligram quantities. Furthermore, the work of *Feigl* and his collaborators[6] on "spot tests" constitutes a worthy contribution which may be employed to great advantage as an integral part of a scheme of identification, particularly when dealing with microquantities.

The advance of chromatographic procedures within the past years has provided an excellent tool for the detection and separation in a mixture of microgram quantities of substances that are extremely difficult or impossible to identify in such concentrations by other simple procedures.

The advances in the microidentification of organic compounds described in the present paper deal with the microderivatization of fatty acids and the detection of a number of reducing functions of organic compounds in microgram quantities. However, it should be pointed out that the determination of R_f values may serve as constants in micro

identification work. For example, let it be assumed that one deals with 5 ml of an aqueous solution containing a mixture of 100 mg of two alcohols and a carboxylic abid. The separation of the mixture into pure components and the determination of their physical constants would be extremely difficult even for the most experienced microchemist. However, it is possible to make a tentative identification of the three components by functional group tests and then to convent a part of the mixture into the 3.5-dinitrobenzoates of the alcohols and another into the 2.4-dinitrophenylhydrazides as described in this paper. Small droplets of the solutions containing 2 to 5 micrograms of the derivatives are chromatographed alongside the same derivatives from the pure compounds tentatively assumed to be identical with the unknowns. If the spots of the developed chromatograms have travelled the same distance and are similar in other respects, the identification may be considered as rigorous as if the components of the mixture had been fractionated and the boiling or melting point of each had been determined.

Microderivatization of Fatty Acids

The primary objective of the investigation on fatty acids[7] was the study of their known derivatives and the development of new ones that could be prepared with microquantities and produced and identified on a paper chromatogram.

Table 1 represents the total number of derivatives described in the literature for the derivatization of carboxylic acids:

Table 1. Derivatives Described in the Literature for the Derivatization of Carboxylic Acids

	General Nature of Derivatives	Number of different derivatives within each group
I.	Amides and Substituted Amides (Amides, Anilides, Toluidides, Xenylamides etc.)	36
II.	Hydrazides and Ureides (Hydrazides, Phenylhydrazides, Monothioureides, etc.)	13
III.	Esters (*p*-Nitrobenzyl, *p*-Bromophenacyl, etc.) ...	9
IV.	Salts and Miscellaneous Derivatives (Benzylammonium, S-Benzylthiuronium, Hydroxamates, etc.)	18
	Total number of derivatives	76

The principal requirements for suitable derivatives were first that they could be prepared in quantities of one milligram or less, and second

that their presence on a chromatogram could be readily detected. The reason for the second requirement is shown in Table 2. Inspection of the

Table 2. Characterization and Separation of Fatty Acids by Paper Chromatography

Type of Fatty Acids	Derivative Chromatographed	Solvent System	Indicator for Location of Spots	Literature Reference
Lower	Free acids or Na, NH_4 etc., salt	1-BuOH-NH_3-H_2O	Bromocresol Green	[8], [9], [10]
Lower	Free acids or Na, NH_4 etc., salt	1-BuOH-NH_3-H_2O	Bromophenol Blue	[11], [12]
Lower	Free acids or Na, NH_4 etc., salt	1-BuOH-$EtNH_2$-H_2O	$Ag(NH_3)_2^+$ $(H_2O)_n$	[13], [14]
Lower and Higher	Free acids or Na, NH_4 etc., salt	1-BuOH-$(Et)_2$-NH-H_2O EtOH-NH_3-H_2O	Bromophenol Blue Chlorophenol Red Bromocresol Purple and CH_2O	[15], [16], [17]
Lower	Hydroxamates	1-BuOH-AcOH-H_2O C_6H_6-AcOH-H_2O	$FeCl_3$	[18], [19], [20] [21]
Lower and Higher	Hydroxamates	1-BuOH-H_2O Et-Acetate-H_2O	$FeCl_3$	[22]
Lower and Mixtures ...	Hydrazides	i-AmOH-Collidine-H_2O	$Ag(NH_3)_2^+$ BuOH	[23]

table will disclose that the indicators which are employed to locate the spots are pH indicators, ammoniacal silver nitrate, and ferric chloride, all of which have definite defects.

Generally polynitrophenyl derivatives of amino acids[24], alcohols[25] and carbonyl compounds[26] are detectable in microgram quantities by paper chromatographic procedures. Therefore the *p*-nitrobenzyl and the 2.4-dinitrobenzyl esters and the 2.4-dinitrophenylhydrazides were selected for investigation.

The *p*-nitrobenzyl esters of the fatty acids C_1 to C_4 and C_6 melt at 31°, 78°, 31°, 35° and 43° respectively, while the derivatives of C_8 to C_{10} are oils. Therefore they were rejected as unsuitable. The 2.4-dinitrobenzyl esters were investigated. Only the acetate was reported in the literature[27];

attempts to prepare the derivatives of the acids C_3 to C_7 gave a solid melting at 66° to 67° for the propionic and oils for the others. Therefore the 2.4-dinitrobenzyl esters were abandoned.

Table 3. Dinitrophenylhydrazides of Fatty Acids Reported in the Literature

Fatty Acid	Melting Point C°	Literature Reference
C_1	183—184	28
C_2	197—198	28
	197—198	29
C_{12}	110—111	30
C_{14}	118	30
C_{16}	120—121	30
C_{18}	123	30

The 2.4-dinitrophenylhydrazides of the fatty acids reported in the literature are shown in Table 3.

The methods for the preparations of these derivatives were investigated, a satisfactory method was developed and the pure derivative of the acids C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16} and C_{18} were prepared, analyzed, and their melting points determined. These are tabulated in Table 4. Of these, eight (asterisked) were not previously reported in the literature and for those reported no analytical data were given.

Table 4. 2.4-Dinitrophenylhydrazides of Fatty Acids

Acid	Carbon Atoms	2.4-Dinitrophenylhydrazides			
		Melting Point	Difference °C**	Calculated N %	Found N %
Acetic	C_2	198—199 (197—198)		23.3	23.3
*Propionic	C_3	189—190	9	22.0	22.1
*Butyric	C_4	165	24	20.9	21.1
*Valeric	C_5	131—132	34	19.9	20.1
*Caproic	C_6	117—118	14	18.9	18.3
*Heptanoic ..... (Oenanthic)	C_7	108—109	10	18.1	17.8
*Caprylic	C_8	107—108	1	17.3	16.7
*Nonanoic ..... (Pelargonic)	C_9	108—109	1	16.6	16.3
*Capric	C_{10}	115—116	8	15.9	16.2
Lauric	C_{12}	117—118 (110—111)	2	14.7	14.9
Myristic	C_{14}	119—120 (118)	2	13.7	13.3
Palmitic	C_{16}	118—119 (120—121)	1	12.8	12.5
Stearic	C_{18}	120—121 (123)	2	12.1	12.1

* Derivatives not previously reported.

** Difference in melting temperatures between adjacent members of the series.

Inspection of the column which shows the differences in the melting temperatures of adjacent members of the series (Table 4) shows that there is sufficient spread for the first seven members, but negligible between C_8 and C_9, and small differences between C_{12} and C_{18}.

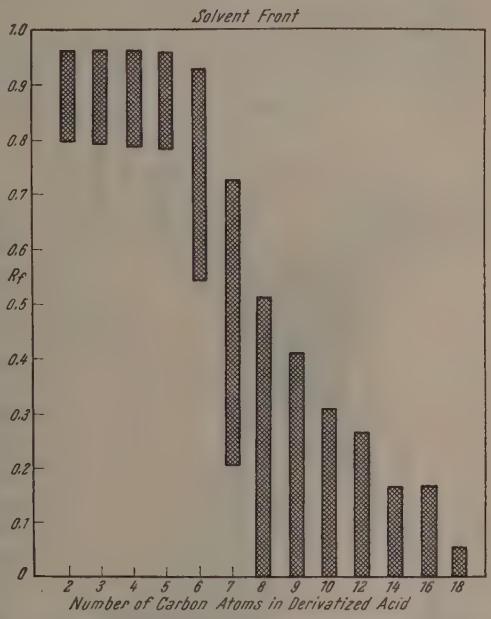


Fig. 1. Composite of several paper strip chromatograms of the 2.4-dinitrophenylhydrazides of saturated normal aliphatic carboxylic acids with 0.05 M potassium benzoate saturated with methyl ethyl ketone as solvent, 100 minutes at 25° (test tube method)

Chromatographic Characterization

Holman[31] has reviewed the chromatographic analysis of fatty acids and related substances by elution analysis, frontal analysis, displacement analysis, partition chromatography and paper chromatography. *Asselineau*[32], *Govindarajan*[33], *Jacobsberg*[34], and *Kaufmann*[35] have reviewed the application of paper chromatographic methods to the analysis of carboxylic acids.

In order to determine the best solvent system a variety were investigated as shown in Table 5. The pure 2.4-dinitrophenylhydrazides were used on separate strips and then the strips used to prepare a composite

Table 5. Solvent Systems Investigated for Development of Paper Chromatograms of 2.4-Dinitrophenylhydrazides of Fatty Acids

1. Acetone-HCl-H_2O
2. Acetone-HCl-NH_3
3. 1-Butanol-H_2O-NH_3
4. 1-Butanol-acetic-H_2O
5. Benzene-acetic-H_2O
6. CCl_4-acetic-H_2O
7. $CHCl_3$-isopropyl alcohol-potassium benzoate-water
8. Collidine-water
9. Collidine-t-Amyl alcohol-H_2O
10. Methanol-water
11. Phenol-isoamyl alcohol-H_2O
12. Pyridine-isoamyl alcohol-H_2O
13. t-Butyl alcohol-buffer-p_H 11.0
14. Methyl ethyl ketone-H_2O-NH_3
15. Methyl ethyl ketone-H_2O-HCl
16. Buffered solutions at various p_H

chromatogram. For the characterization of microgram quantities of a relatively pure fatty acid or a fatty acid admixed with a small amount of impurity the solvent system is not too critical. The acid is converted to the 2.4-dinitrophenylhydrazide, then 1 to 3 μg can be placed on a strip and developed *alongside* of the same derivative from a pure fatty acid which is provisionally assumed to be identical with the unknown. Comparison of the R_f values of the two spots affords the same comparison as that of the values of their melting points. Similarly a composite spot made with 1 μg of each derivative when properly developed serves as a mixed melting point.

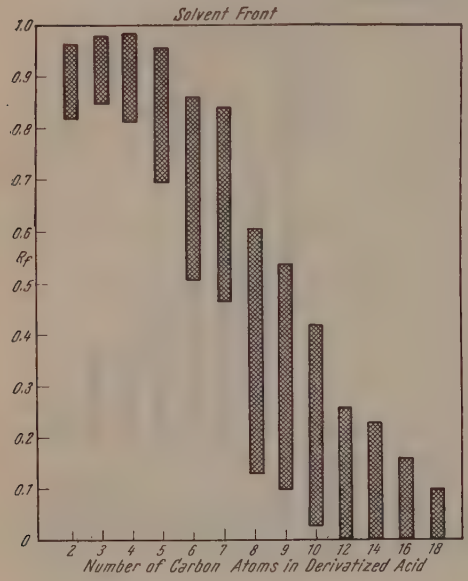


Fig. 2. Composite of several paper strip chromatograms of the 2.4-dinitrophenylhydrazides of saturated normal aliphatic carboxylic acids with p 8.6 sodium hydroxyde-boric acid buffer saturated with methyl ethyl ketone as solvent, 100 minutes at 25° C (test tube method)

However the separation of the 2.4-dinitrophenylhydrazides of all the fatty acids by chromatographic procedures is not an easy matter. Inspection of the fatty acids listed in Table 4 indicates that adjacent members of the homologous series differ only by a CH_2 group and that many have relatively high molecular weights; hence difficulty in their separation should be anticipated.

It was generally found that solvent systems containing a high proportion of organic solvent, whether acid, neutral or basic (which are commonly used in chromatographic procedures) gave little or no separation. As the aqueous component of the solvent system was increased the derivative of the lower molecular weight acids moved more rapidly than those of the higher acids, and "tailing" increased. Fig. 1 shows a composite of paper strip chromatograms of the 2.4-dinitrophenylhydrazides of the fatty acids using 0.05 M potassium benzoate saturated with methyl ethyl ketone. By using various buffers from pH 8.6 to pH 12.0 saturated with methyl ethyl ketone it was found possible to study the effect of pH on the various R_f values of the 2.4-dinitrophenylhydrazides. Fig. 2 shows a chromatogram of the

derivatives at pH 8.6, Fig. 3 at pH 11.0, Fig. 4 at pH 11.6, and Fig. 5 at pH 12.0*.

It was found that the optimum amount of the sample to be placed on the strip is about 1 to 3 μg and the optimum pH between 11.2 and 11.6. Fig. 6 illustrates a sharp separation of the 2.4-dinitrophenylhydrazides of the C_2 to C_9 fatty acids from those of C_{12} to C_{18} homologs, using a buffer of pH 11.6. Fig. 7 represents the identification of a three-component mixture.

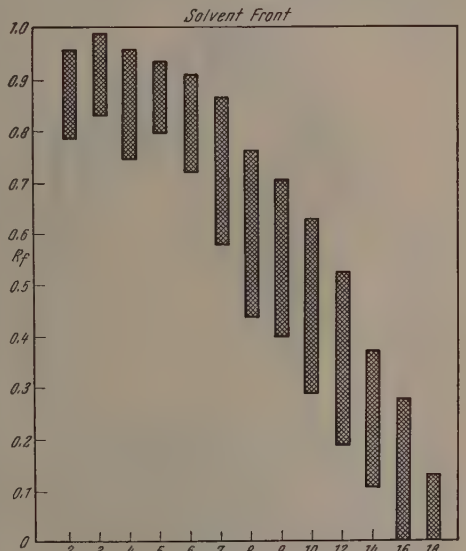


Fig. 3. Composite of several paper strip chromatograms of the 2.4-dinitrophenylhydrazides of saturated normal aliphatic carboxylic acids with p.i 11.0 sodium hydroxide-dibasic sodium phosphate buffer saturated with methyl ethyl ketone as solvent, 100 minutes at 25° C (test tube method)

Operational Procedures for the Preparation and Chromatography of the 2.4-Dinitrophenylhydrazides of Fatty Acids

A mixture of 0.30 mg of capric acid and 0.30 mg of palmitic acid is neutralized with 0.16 mg of sodium carbonate in 0.5 ml water in a 6-inch test tube. The mixture is evaporated on a steam bath and dried in an oven at 130° for 30 minutes. The tube is cooled, charged with 0.5 ml thionyl chloride, provided with a microcondenser and heated for 15 minutes at 55°. The condenser is removed and suction is applied to the contents to remove the thionyl chloride. A solution of 1.21 mg 2.4-dinitrophenylhydrazine in 3.5 ml of benzene is added into the tube, the microcondenser replaced and the mixture refluxed for 20 minutes, then cooled and extracted twice with 0.5 ml portions of concentrated hydrochloric acid, 10 per cent hydrochloric acid and water. The final volume of benzene is about 2.5 to 3.0 ml.

The test tube ascending technique[36, 37] is employed using strips 0.5 inches wide and 18 cm length of Whatman filter paper No. 1 and pencil marks are made at points 1 cm and 14 cm from one end of the strip. A sample of the solution 5 to 10 μl (or sufficient volume containing 3 to 4 μg of the derivative) is applied at the 1-cm mark in the usual manner and the strip

* Figures 1 to 6 inclusive do not represent optimum separations which can be achieved since the objective was to study the effect of pH with larger quantities of material (50 micrograms) than are employed in separations (Figure 7, 1—3 μg).

is placed in a tube (22 × 175 mm) containing 0.7 ml of buffer p_H 11.2 saturated with methyl ethyl ketone. The tube is stoppered and allowed to stand in a vertical position until the solvent reaches the 14-cm pencil mark, when the strip is removed and dried in an oven at 100°. The spots of 2.4-dinitrophenylhydrazides are detected with the unaidèd eye, but more readily with reflected or transmitted ultraviolet light. When the paper is sprayed with 1 N sodium hydroxide the spots become brown. The spots of capric and palmitic acid 2.4-dinitrophenylhydrazides are completely separated and correspond to control spots.

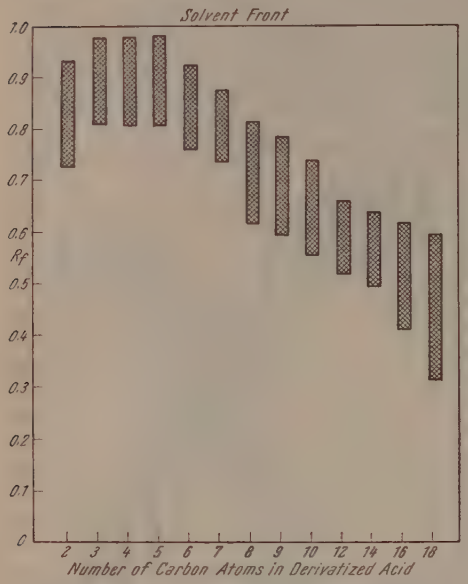
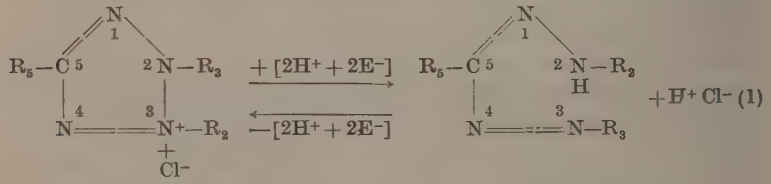


Fig. 4. Composite of several paper strip chromatograms of the 2.4-dinitrophenylhydrazides of saturated normal aliphatic carboxylic acids with p_H 11.6 sodium hydroxide-dibasic sodium phosphate buffer saturated with methyl ethyl ketone as solvent, 100 minutes at 25° C (test tube method)

Part II. – The Use of Tetrazolium Salts for Microdetection of Reducing Functions in Organic Compounds*

Tetrazolium salts first prepared by *Pechman* and *Runge*[38] and extensively investigated by *Kuhn* and *Jerchel*[39] were proposed by *Lakon*[40] for testing the viability of seeds. The usefulness of these reagents was pointed out by *Dutcher*[41] who had interrogated *Lakon* in 1945 as a member of the American Intelligence Branch in Germany. Subsequently, *Porter*, *Durrell* and *Romm*[42], *Mattson*, *Jensen* and *Dutcher*[43], *Waugh*[44] and *Cottrell*[45,46] confirmed the observations of *Lakon* and indicated that tetrazolium salts might be useful as



Tetrazolium Salt. Soluble in Water and Colorless.

Formazan. Insoluble in Water and Colored.

* This part of the work is by *N. D. Cheronis* and *H. Stein*.

reagents to detect differences in the viability of seeds and other tissues. This outstanding property is due to the fact that tetrazolium salt solutions on reduction by hydrogenases or generally by reductants yield colored formazan as shown in equation (1).

The application of tetrazolium salts to the study of carcinomatous tissues was made by *Straus*, *Cheronis* and *Straus*[46], who showed that neoplastic tissue reduces these salts in vivo or vitro at a greater rate. As a result of this a prodigious amount of work on the properties of these reagents has been accumulating in the literature.

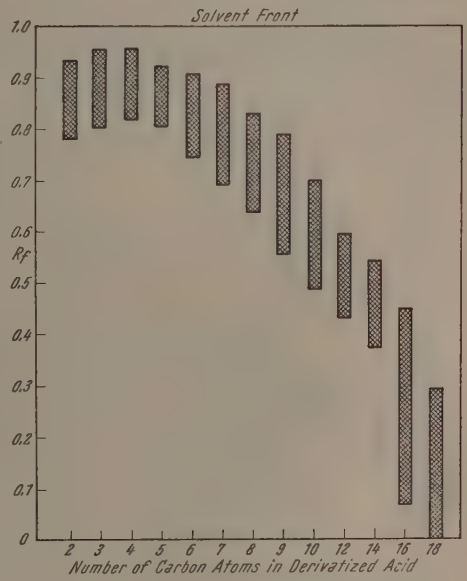


Fig. 5. Composite of several paper strip chromatograms of the 2.4-dinitrophenylhydrazides of saturated normal aliphatic carboxylic acids with pH 12.0 sodium hydroxide-di-basic sodium phosphate buffer saturated with methyl ethyl ketone as solvent, 100 minutes at 25° C (test tube method)

Use of Tetrazolium Salts as Redox Indicators

The work of this laboratory has been directed first towards preparing a series of tetrazolium salts which in redox reactions yield colors in the green, blue and violet regions of the spectrum. Secondly, the study of their properties has been undertaken, and, thirdly, through such studies the most sensitive of these compounds have been selected to be used as microchemical redox indicators. It should be pointed out that in equation (1) the arrows do not indicate a reversible reaction since in aqueous systems the reaction is irreversible.

The utilization of tetrazolium salts to detect sugars was pointed out by *Mattson* et al.[43] who stated that sugars reduced solutions of tetrazolium salts above pH 11.0. Later *Mattson* and *Jensen*[47] published a quantitative colorimetric estimation of reducing sugars. The calculated pH of the solutions employed is about pH 13.4. However, the author states that alkalinity is one of the less critical factors.

Other investigators such as *Weiner*[48], *Wallenfels*[49] and *Trevelyan*[50] have published tests for detection of reducing sugars both in solution and by paper chromatography by means of triphenyl tetrazolium chloride but

no information is given as to the optimum pH or the limits of identification.

Stability of Tetrazolium Salt Solution at High pH

Whether tetrazolium salts can be used as reagents at alkaline pH's depends on their stability. It was shown in this laboratory[51] that, at

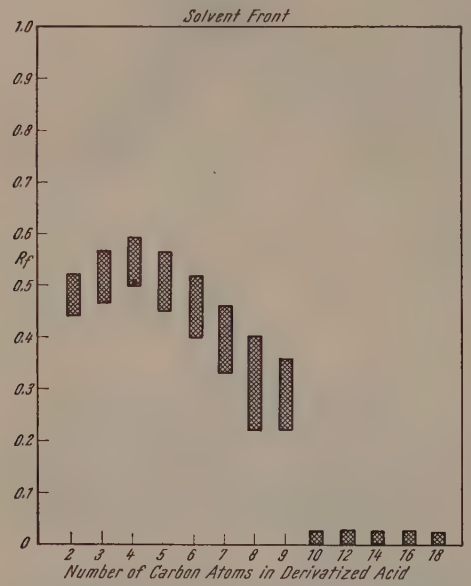


Fig. 6. Paper chromatogram of the 2.4-dinitrophenylhydrazides of saturated normal aliphatic carboxylic acids with p 11.6 sodium hydroxide-dibasic sodium phosphate buffer as solvent, 5 hours at 25° C (chamber method; solvent front traveled 29 cm)

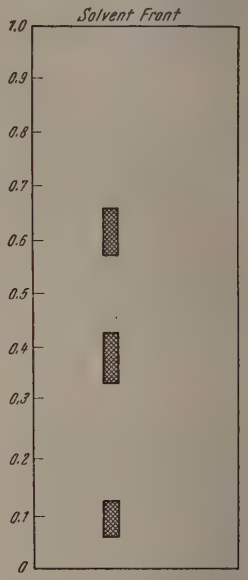


Fig. 7. Paper Chromatogram of the 2.4-dinitrophenyl hydrazides of a mixture of capric, lauric and palmitic acids. Development with buffer pH 11.6 saturated with methylethyl ketone for 10 hrs. 25° C. Solvent front 25 cm

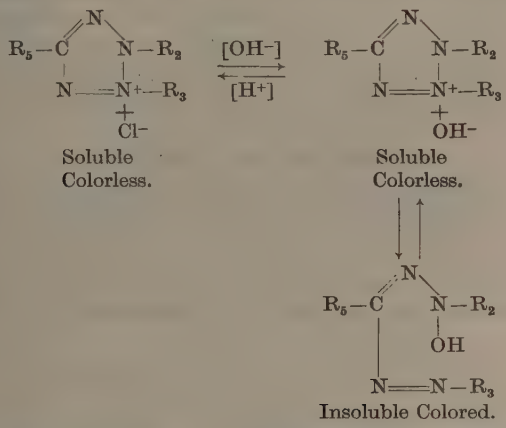
Table 1. Color Production by Basic Solutions of Triphenyl Tetrazolium Chloride

Conc. M TTC*	pH	Color Formation on Boiling
0.15	10.2	Color
0.06	11.85	Color
0.03	12.20	Color
0.003	12.40	None
0.03	NaOH 6 N	cold (red precipitate)

* Molar concentration of triphenyl tetrazolium chloride.

alkaline pH tetrazolium salts without addition of a reductant develop colors similar to those which appear when they are acted upon by the reductant. This is shown in Table 1.

The results indicate that the stability of the salts is a function not only of the pH but also of the concentration of the quaternary base of the salt. It can be shown that as the concentration of the hydroxyl ion increases, the following reaction takes place until finally the quaternary tetrazolium hydroxide at high concentration rearranges to an insoluble colored isomer:



On the basis of this work it was possible to determine the threshold of stability of alkaline triphenyl tetrazolium chloride solutions on boiling. The results are summarized in Table 2.

Table 2. Determination of the Threshold Stability of Aqueous Solutions of Triphenyl Tetrazolium Chloride at Alkaline pH's

Tetrazolium Salt Solution		Volume of Reagents				
		0·3N NaOH	Total			Color Formation on Boiling
ml	M 10^{-3}	ml	H_2O ml	Volume ml	pH	
0.1	7.5	0.3	0	0.4	12.6	Color
0.1	5.0	0.3	0.2	0.6	12.53	Faint
0.1	3.75	0.3	0.4	0.8	12.50	None
0.1	3.33	0.3	0.5	0.9	12.48	None
0.1	3.0	0.3	0.6	1.0	12.40	None
0.15	4.5	0.3	0.55	1.0	12.30	None
0.20	6.0	0.3	0.50	1.0	12.28	Faint
0.1	3.75	0.3	0.4	0.8	12.50	Color
0.1	3.0	0.3	0.5	0.9	12.45	None

The data indicate that a solution of triphenyl tetrazolium chloride containing 1 mg/ml is stable on boiling at pH 12.45. This is the threshold of its stability and thus can serve as a sensitive reagent.

The test as it has been developed[51, 52, 53] for the detection of reducing functions of organic compounds is as follows:

To 0.1 ml of 1% solution of the tetrazolium salt in a small tube, 0.3 ml of 0.3 N sodium hydroxide solution and 0.5 ml of water are added. The mixture is just boiled and examined for the development of color. Only a very light yellow colored solution is permissible. About 0.1 ml of the unknown solution containing 1 to 20 μg of the reductant is added and the solution boiled for 30 seconds. A colored solution depending on the type of tetrazolium salt employed results within 30 seconds. The color should be permanent and not fade. If a color develops and then fades it indicates that the redox color formation is below the limits of practical experimental conditions. In such cases the concentration of the reductant is increased. For example glucose with triphenyl tetrazolium chloride gives a color that fades at 5 μg/ml, but a permanent color at 10 μg/ml. When the concentration of the reducing function is 2 to 3 times the identification limit, the color formation is large and insoluble formazan separates out and the solution becomes cloudy. In such cases dropwise addition of acetone gives an intense colored solution.

Table 3. Microdetection of Sugars with Triphenyl Tetrazolium Chloride and Comparison with Methods Based on Reduction of Cupric Ions

Sugar	Limits of Detection in μg/ml		
	Triphenyl Tetrazolium Reagent	Cupric Ion* (*Fehling's*)	Cupric Ion* (*Benedict's*)
Rhamnose	8—10	30	15—20
Arabinose	8—10	30	15—20
Xylose	7—10	30	15—20
Lyxose	7—10	30	15—20
Fucose	8—10	30	20—25
Glucose	7—10	30	15—20
Mannose	10—12	30	20—25
Galactose	7—10	30	15—20
Fructose	7—10	30	15—20
Maltose	10	40	15—20
Lactose	8—10	40	15—20
Cellobiose	10—12	30	15—20
Melibiose	10—12	30—40	15—20
Amygdalin	10	100	None 100
Trehalose	None	None	None 100
Sucrose	50—100 on hydrolysis	Slightly with 100	Slight 100
Raffinose	25—30	40	100

* Solution heated to boiling for 1 minute, allowed to stand for 5 minutes then observed.

Micro Identification of Sugars with Triphenyl Tetrazolium Chloride

The test as described was applied to a large number of sugars. Triphenyl tetrazolium chloride was employed and for comparison both *Fehling*'s and *Benedict*'s solutions were used. The results are tabulated in Table 3. The data indicate that the tetrazolium reagent gives more sensitive results than those based upon the reduction of cupric ions. However, from the point of view of ease of observing color changes in the tetrazolium reagents at the lower limits there is much to be desired. Many people are not able to detect the slight color change from yellow (negative) to pink (positive). For this reason and also for other applications a systematic search was made for tetrazolium salts which were not only more sensitive but also gave better visible colors on reduction, such as blue, green and violet.

New Tetrazolium Salts

Tables 4, 5 and 6 give a summary of the tetrazolium salts synthesized in this laboratory for the past four years. A detailed discussion is being published elsewhere. For the present discussion the data as given in these tables will suffice. Of the 32 compounds listed, 27, to the best of our knowledge, have not been previously reported or studied. Table 4

Table 4. Nature of Radicals in Monotetrazolium Salts. R_2 = phenyl in all [compare equation (1), p. 934]

	R_3	R_5	Color on Reduction	Limits of Detection in Micrograms of Glucose
1.	Phenyl	Phenyl	Red	7—10
2.	*o*-Tolyl	Phenyl	Red	2—3
3.	*m*-Tolyl	Phenyl	Red	10
4.	Phenyl	*p*-Anisyl	Violet—Red	5
5.	*o*-Tolyl	*p*-Anisyl	Violet—Blue	4
6.	*m*-Tolyl	*p*-Anisyl	Violet—Red	5
7.	*p*-Tolyl	*p*-Anisyl	Red	5
8.	Phenyl	Piperonyl	Red	200
9.	*o*-Tolyl	Piperonyl	Red	4
10.	*m*-Tolyl	Piperonyl	Red	25
11.	*p*-Tolyl	Piperonyl	Violet—Red	4
12.	*o*-Anisyl	Phenyl	Red	5
13.	*o*-Anisyl	Piperonyl	Violet—Red	5
14.	*p*-Anisyl	Piperonyl	Violet—Blue	5
15.	2.5-Dimethoxyphenyl	Phenyl	Violet	5

lists 15 monotetrazolium salts beginning with the triphenyl and increasing in complexity of the radicals attached in the *3*- and *5*-positions.

It should be noted that the compounds containing ortho substituents in the radicals attached in the *3*-position exhibit greater sensitivity. Also these compounds exhibited greater solubility (not shown in the table) when compared with the para- or meta-isomer.

In the compounds listed in Table 5 the substituents of positions *3*- and *5*- are more complex. The *o*-biphenyl radical in the *3*-position

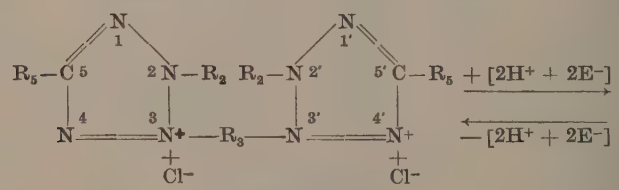
Table 5. Monotetrazolium Chlorides. Nature of Radicals in Monotetrazolium Salts. R_2 = phenyl in all

	R_3	R_5	Color on Reduction	Limits of Detection in Micrograms of Glucose
16.	*α*-Naphthyl	Phenyl	Violet	3
17.	*β*-Naphthyl	Phenyl	Red	Unstable above p_H 10
18.	*o*-Biphenyl	Phenyl	Violet—Red	2
19.	*o*-Biphenyl	*m*-Nitrophenyl	Orange—Red	Unstable above p_H 10
20.	*p*-Biphenyl	Phenyl	Violet—Red	5
21.	*p*-Biphenyl	*m*-Nitrophenyl	Orange—Red	Unstable above p_H 10
22.	Phenyl*	Furfuryl	Red	200
23.	*o*-Tolyl	Thienyl	Red	20

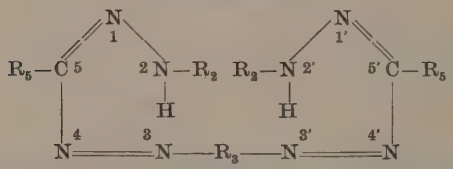
* Previously reported.

provides a greater sensitivity to redox reactions as compared to the *p*-isomer and also to related compounds. Introduction of a nitro group

Table 6. Ditetrazolium Chlorides



Ditetrazolium Salt.
Colorless



Diformazan.
Colored

Nature of Radicals in Ditetrazolium Salts. R_2 = phenyl in all

	R_3	R_5	Color on Reduction	Limits of Detection in Micrograms of Glucose
24.	4.4′-Diphenylene ..	Phenyl	Violet—Red	Unstable at p_H 12
25.	4.4′-Diphenylene ..	*m*-Nitrophenyl	Violet—Red	Unstable at p_H 12
26.	*m*-Phenylene	Phenyl	Violet	Unstable at p_H 12
27.	3.3′-Dimethoxy-4.4′-Diphenylene* .	Phenyl (BT)	Blue—Purple	4—5
28.	3.3′-Dimethoxy-4.4′-Diphenylene ..	*p*-Methoxyphenyl (*p*-Anisyl) (BTA)	Blue	1 or less
29.	3.3′-Dimethoxy-4.4′-Diphenylene ..	2.3-Dimethoxyphenyl	Orange—Red	5
30.	3.3′-Dimethoxy-4.4′-Diphenylene ..	3.4-Dimethoxyphenyl (Veratryl) (BTV)	Blue (Greenish)	1
31.	3.3′-Dimethoxy-4.4′-Diphenylene ..	Piperonyl (BTP)	Blue	2
32.	3.3′-Dimethoxy-4.4′-Diphenylene* .	Furfuryl (BTF)	Purple (Blue)	50
33.	3.3′-Dimethyl-4.4′-Diphenylene* .	Phenyl	Red—Violet	Unstable at p_H 12

* Previously reported.

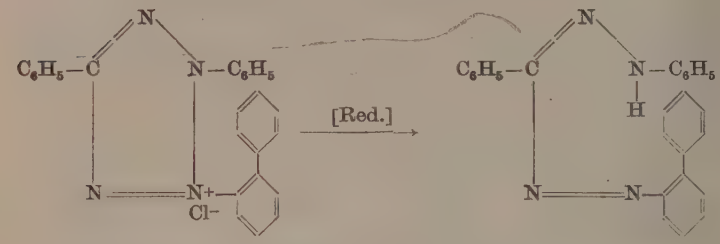
in the *o*-biphenyl and *p*-biphenyl radicals renders the tetrazolium salts unstable at the higher pH's. Of all the monotetrazolium salts, the 2.5-diphenyl-3-*o*-biphenyl appears to be the best for the detection of reducing functions.

The ditetrazolium salts of the N—N type were known from the work of early investigators. Table 6 lists 10 ditetrazolium salts, of which 3 were previously reported. Of these three, No. 24, with a *p,p*-diphenylene radical in the *3*-position, is also called neotetrazolium, and No. 27, with a *p,p*-orthodianysidyl radical in the *3*-position, is also called Tetrazolium Blue. This name is unfortunate, because, as is shown in Table 6, a number of other ditetrazolium salts are blue. Therefore since these names most likely will become entrenched it is proposed to employ the name at the radical in the *5*-position with the new blue tetrazoliums. Thus No. 28 becomes *p*-anisyl tetrazolium blue or (BTA), No. 30: veratryl tetrazolium blue or (BTV).

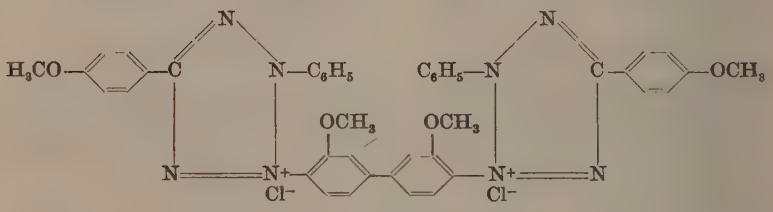
Of all the ditetrazolium salts tested, the most useful for the microdetection of sugars is the *p*-anisyl tetrazolium blue. Table 7 summarizes data on the microdetection of various reducing sugars using the most sensitive monotetrazolium salt, biphenyl tetrazolium violet, and the most sensitive ditetrazolium salt, *p*-anisyl tetrazolium blue.

The work of determining the microdetection limits of other reducing functions of organic compounds with these selected reagents is in progress.

Table 7. Microdetection of Sugars with Biphenyl Violet and *p*-Anisyl Blue Tetrazolium Reagents

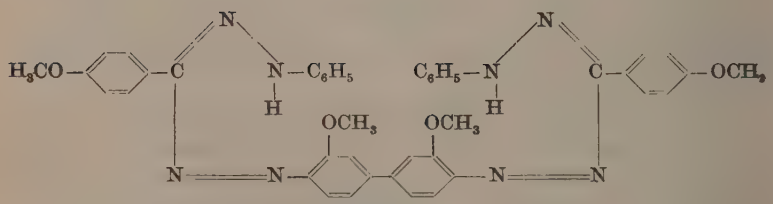


Biphenyl Tetrazolium Violet — Violet-Red Formazan



p-Anisyl Tetrazolium Blue

↓ [Red.]



Deep Blue Diformazan

	Biphenyl Tetrazolium Violet (2.5-Diphenyl-3-*o*-biphenyl tetrazolium chloride)	*p*-Anisyl Tetrazolium Blue
	Limits of Detection in μg	
Rhamnose	2—3	1—2
Arabinose	2—3	1—2
Xylose	2—3	1—2
Lyxose	2—3	1—2
Fucose	2—3	1
Glucose	2	1
Mannose	3	1
Galactose	2—3	1
Fructose	2	1
Maltose	3	1
Lactose	2	1
Cellobiose	3—4	1—2
Melibiose	3—4	1—2
Amygdalin	3	1—2
Trehalose	None	None
Sucrose	None	None
Raffinose	7—8	3—4

Summary

The presentation is restricted to a summary of the work that has been done in the last few years in the application of micromethods to the identification of organic compounds. A critical discussion of the concept of the "proof of identity" is given in order to show that some "proofs" are more rigorous than others. For a rigorous proof of the identity of any organic compound the author believes that besides the usual color classification reactions, data on at least two constants should be available, one of which, if possible, should be the melting point (or some other constant) of a derivative of the compound under investigation. The steps of the systematic determination of identity are reviewed and their modifications by the experienced worker are discussed. In the proof of identity of microquantities there is a natural tendency to avoid isolating pure substances for determination of constants. However, the procedures developed for the derivatization of milligram quantities together with color group reactions permit rigorous proof. With microgram quantities it is often possible to prepare a derivative and use the R_f value as a constant; this is illustrated by the microderivatization of fatty acids.

The work on the derivatization of fatty acids and development of a method for their characterization using a few micrograms was done in collaboration with *Sol Cohen*. Of the 76 different kinds of compounds proposed in the literature for the derivatization of fatty acids the *p*-nitro-

benzyl and 2.4-dinitrobenzyl esters and the 2.4-dinitrophenylhydrazides were investigated. The latter were selected, and suitable procedures were developed for their preparation using microquantities of fatty acids. Pure derivatives of the fatty acids C_2 to C_{10} and C_{12}, C_{14}, C_{16} and C_{18} were prepared, analyzed, and their melting points determined. Of the 13 derivatives 8 are reported for the first time. The chromatographic properties of the 2.4-dinitrophenylhydrazides of the fatty acids were studied and a satisfactory method of resolution developed.

The development of new reagents for the microdetection of reducing functions in organic compounds was done in collaboration with *H. Stein*. A brief review of the development of tetrazolium salts as redox reagents is given. A brief survey of the properties of 33 monotetrazolium and ditetrazolium salts, 28 of which were synthesized in this laboratory during the past 4 years, is added. Two of these are 7 to 10 times more sensitive than the well known triphenyltetrazolium chloride, when compared on the basis of their limits of detection of microgram quantities of reducing sugars.

Zusammenfassung

Die Ausführungen beschränken sich auf eine Zusammenfassung der Untersuchungen, die von uns in den letzten zwei Jahren über die Anwendung von Mikromethoden zur Erkennung organischer Verbindungen ausgeführt wurden. Das Konzept der Identifizierung einer Substanz wird kritisch besprochen, um zu zeigen, daß die Sicherheit der Identifizierung von der Auswahl der Verfahren abhängt. Der Verfasser ist der Meinung, daß der strenge Beweis der Identität irgend einer organischen Verbindung außer der üblichen Klassifizierung durch Farbreaktionen die Angabe von wenigstens zwei physikalischen Konstanten enthalten sollte. Von diesen Konstanten sollte, wenn möglich, eine den Schmelzpunkt (oder irgend eine andere Konstante) eines Derivates der untersuchten Substanz darstellen. Die einzelnen Schritte der systematischen Bestimmung der Identität werden kurz besprochen und auf mögliche Abänderungen, die erfahrene Untersucher anwenden können, wird hingewiesen. Beim Arbeiten mit Mikromengen zeigt sich eine Neigung, die Isolierung von reinen Substanzen zwecks Bestimmung von Konstanten zu vermeiden. Dabei ist zu bedenken, daß ein strenger Beweis durch Verwendung der Mikroverfahren zur Herstellung von Derivaten möglich ist, wenn die dadurch gewonnenen Konstanten die mittels der Farbreaktionen erhaltenen Befunde ergänzen. Mit Mikrogramm-Mengen ist es häufig möglich, ein Derivat zur Bestimmung des chromatographischen R_f-Wertes herzustellen, wie dies im Falle der Fettsäuren gezeigt wird.

Die Darstellung von Fettsäurederivaten und die Entwicklung eines Verfahrens für die Kennzeichnung der letzteren unter Benutzung von wenigen Mikrogramm wurde in Zusammenarbeit mit *Sol Cohen* durchgeführt. Von den 76 verschiedenen, in der Literatur zur Herstellung von Fettsäurederivaten vorgeschlagenen Verbindungstypen wurden die *p*-Nitrobenzyl- und 2,4-Dinitrobenzylester und die 2,4-Dinitrophenylhydrazide untersucht. Der letztgenannte Verbindungstypus wurde ausgewählt und geeignete Verfahren zur Herstellung von Derivaten mit Mikromengen von Fettsäuren wurden ausge-

arbeitet. Reine Derivate der Fettsäuren mit 2 bis 10, 12, 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen wurden hergestellt, analysiert und ihre Schmelzpunkte bestimmt. Acht von den 13 Derivaten wurden zum erstenmal beschrieben. Die chromatographischen Eigenschaften der 2,4-Dinitrophenylhydrazide wurden studiert und eine zufriedenstellende Methode für ihre Trennung ausgearbeitet.

In Zusammenarbeit mit *H. Stein* wurden neue Reagenzien für den Nachweis reduzierender Funktionen in organischen Verbindungen gefunden. Die Entwicklung von Tetrazoliumsalzen als Redoxreagenzien wird kurz besprochen und durch eine Übersicht über die Eigenschaften von 33 Mono- und Ditetrazoliumsalzen, von denen 28 in den letzten vier Jahren im Laboratorium des Verfassers dargestellt wurden, ergänzt. Zwei dieser Salze sind 7- bis 10mal empfindlicher als das bekannte Triphenyltetrazoliumchlorid hinsichtlich der Nachweisgrenzen (Mikrogramm-Mengen) von reduzierenden Zuckern.

Résumé

L'exposé se limite à un résumé des travaux effectués par l'auteur pendant ces dernières années sur l'application des microméthodes à l'identification des composés organiques. Le concept de la «preuve de l'identité» est soumis à une discussion critique qui montre que certaines «preuves» sont plus rigoureuses que d'autres. Pour prouver rigoureusement l'identité d'un composé organique quelconque, l'auteur pense que la classification habituelle par réactions colorées doit être complétée par les valeurs numériques d'au moins deux constantes physiques. L'une de ces constantes devrait être, si possible, le point de fusion d'un dérivé du composé soumis à l'examen (ou une autre de ses constantes). L'auteur examine les phases de la détermination systématique de l'identité ainsi que leurs éventuelles modifications par un travailleur expérimenté. Lorsqu'il s'agit de prouver l'identité de microquantités on a généralement tendance à éviter l'isolement de substances pures pour la détermination des constantes.

Il est cependant possible d'établir une preuve rigoureuse d'identité en faisant simultanément appel aux techniques qui ont été mises au point pour la préparation de dérivés à l'échelle du milligramme et aux réactions colorées de groupes. A l'échelle du microgramme, il est souvent possible de préparer un dérivé et de considérer la valeur de R_f comme une constante, ce cas est illustré par la formation à l'échelle microchimique de dérivés des acides gras.

Ce travail sur les acides gras a été effectué en collaboration avec *Sol Cohen* ainsi que la mise au point d'une méthode permettant de les caractériser sur quelques microgrammes. Parmi les 76 différentes espèces de composés qui ont été proposés dans la littérature pour la formation de dérivés des acides gras, les recherches ont porté sur les esters *p*-nitrobenzylique et 2,4-dinitrobenzylique ainsi que sur les 2,4-dinitrophénylhydrazides. Ce sont ces derniers qui ont été choisis et leur préparation a été mise au point à partir de microquantités d'acides gras. On a ainsi préparé des dérivés purs des acides gras de C_2 à C_{10} ainsi qu'en C_{12}, C_{14}, C_{16}, et C_{18}; ils ont été soumis à l'analyse et leurs points de fusion ont été déterminés. 8 d'entre ces 13 dérivés sont signalés pour la première fois. On a étudié les propriétés chromatographiques des 2,4-dinitrophénylhydrazides et on a pu mettre au point une méthode permettant de les séparer de façon satisfaisante.

L'étude de réactifs nouveaux pour la détection des fonctions réductrices des composés organiques a été effectuée en collaboration avec *H. Stein*.

On donne un aperçu sur la mise au point des sels de tétrazolium comme réactifs oxydoréducteurs; il est complété par la description rapide de 33 sels de monotétrazolium et de 22 sels de ditétrazolium; la synthèse de 28 d'entre eux a été réalisée pendant les 4 dernières années dans le laboratoire de l'auteur. Deux de ces sels ont une sensibilité 7 à 10 fois plus élevée que celle du chlorure de triphényltétrazolium bien connu (identification des sucres réducteurs à l'échelle du microgramme).

References

[1] *N. D. Cheronis* and *A. Vavoulis*, Mikrochem. **38**, 428 (1952).

[2] *N. D. Cheronis*, Micro and Semimicro Methods. New York: Interscience. 1954. pp. 413—571.

[3] *L. Kofler* and *A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden. Weinheim, Bergstr.: Verlag Chemie. 1954.

[4] *F. Schneider*, Organic Qualitative Microanalysis. New York: Wiley. 1946.

[5] *N. D. Cheronis* and *J. B. Entrikin*, Semimicro Qualitative Organic Analysis. New York: Crowell. 1947.

[6] *F. Feigl*, Spots Tests. Vol. II. Organic Applications. Amsterdam: Elsevier. 1954.

[7] *S. Cohen*, Thesis for the Degree of Master of Arts. Brooklyn College. 1955.

[8] *F. Brown*, Biochemic. J. **47**, 598 (1950).

[9] *M. Kreula*, Suomen Kemistileti **26B**, 22 (1953).

[10] *J. K. Miettinen* and *A. I. Virtanen*, Nature **168**, 294 (1951).

[11] *E. R. Hiscox* and *N. J. Berridge*, Nature **166**, 522 (1950).

[12] *E. P. Kennedy* and *H. A. Barker*, Analyt. Chemistry **23**, 1033 (1951).

[13] *B. Lindqvist* et al., Intern. Dairy Congr. Proc. 13th Congr., Hague **3**, 1250 (1953).

[14] *F. Brown*, Nature **167**, 441 (1951).

[15] *A. R. Jones* et al., Analyt. Chemistry **25**, 394 (1953).

[16] *S. S. Phatak* et al., U. N. Current Sci. (India) **21**, 162 (1952).

[17] *R. L. Reid* and *M. Lederer*, Biochemic. J. **50**, 60 (1951).

[18] *E. R. Stadtman* and *H. A. Barker*, J. Biol. Chem. **184**, 769 (1950).

[19] *A. R. Thompson*, Nature **168**, 390 (1951).

[20] *A. R. Thompson*, Australian J. Sci. Res. **B4**, 180, 283 (1951).

[21] *Amano* and *Tomeya*, Bull. Jap. Soc. Fisheries **16**, No. 12, 7 (1950).

[22] *Inoue*, J. Agr. Chem. Soc. Japan **23**, 294, 368 (1950); **24**, 291 (1951); **25**, 161, 491 (1952); **27**, 50 (1953).

[23] *Sataki* and *Saki*, J. Japan. Chem. **4**, 557 (1950).

[24] *E. Lederer* and *M. Lederer*, Chromatography. Amsterdam: Elsevier. 1953.

[25] *R. G. Reice*, *G. J. Keller*, and *J. G. Kirchner*, Analyt. Chemistry **23**, 194 (1951).

[26] *N. D. Cheronis*, l. c.[2] p. 508.

[27] *P. Friedländer* and *P. Cohn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1266 (1902).

[28] *J. Cerezo* and *E. Olay*, Ann. soc. esp. fis. y quim. **32**, 1090 (1934).

[29] *Th. Curtius* and *G. M. Dedichen*, J. prakt. Chem. (2) **50**, 262 (1894).

[30] *H. Gilman* and *G. M. Ford*, Iowa State Coll. J. Sci. **13**, 135 (1939).

[31] *R. T. Holman*, Chromatography of Fatty Acids and Related Substances in Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids. Vol. I. New York: Academic Press. 1952. p. 104.

[32] *J. Asselineau*, Bull. soc. chim. France **1952**, 884.

[33] *V.-S. Govindarajan*, Proc. Symposium Indiam Oils Fats, Natl. Chem. Lab., India Poona **1951**, 242.

[34] *B. Jacobsberg*, Rev. ferment. ind. aliment. **7**, 142 (1952).
[35] *P. Kaufmann*, Fette u. Seifen **52**, 331 (1950).
[36] *L. B. Rockland* and *M. S. Dunn*, Science **109**, 539 (1949).
[37] *N. D. Cheronis*, l. c.[2] p. 427.
[38] *H. v. Pechmann* and *R. Runge*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2920 (1894).
[39] *R. Kuhn* and *D. Jerchell*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74B**, 941, 949 (1941).
[40] *G. Lakon*, Ber. dtsch. bot. Ges. **60**, 299, 434 (1942).
[41] *R. A. Dutcher*, Report of Interrogation of Research Workers of Agricultural High School at Hohenheim, September 21, 1945. (Technical Industrial Intelligence Branch, Joint Intelligence Service).
[42] *Porter, Durrell*, and *Romm*, Plant Physiol. **22**, 149 (1947).
[43] *A. M. Mattson, C. O. Jensen*, and *R. A. Dutcher*, Science **106**, 294 (1947).
[44] *T. D. Waugh*, Science **107**, 275 (1948).
[45] *H. J. Cottrell*, Nature **159**, 748 (1947).
[46] *F. H. Straus, N. D. Cheronis*, and *E. Straus*, Science **108**, 113 (1948).
[47] *A. M. Mattson* and *C. O. Jensen*, Analyt. Chemistry **22**, 182 (1950).
[48] *S. Weiner*, Chemist-Analyst **37**, 56 (1948).
[49] *K. Wallenfels*, Naturwiss. **37**, 491 (1950).
[50] *W. E. Trevelyan* et al., Nature **166**, 444 (1950).
[51] *N. D. Cheronis, Bergman*, and *Grosso*, Properties of Tetrazolium Salts. New York. Section ACS Meeting, February 8, 1952.
[52] *N. D. Cheronis*, l. c.[2] p. 475.
[53] *S. Skupp*, Thesis for the Degree of Master of Arts. Brooklyn College. 1954.

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Medicas, Buenos Aires Argentina

Reconocimiento de nicotina en una hebrita de tabaco

Por

P. Luís y J. B. Niederl

Con 2 figuras

(Recibido 8 de Julio de 1955)

Introducción

La reacción de *P. Luís*[2] para la nicotina ha sido adaptada para la investigación en microescala de dicho alcaloide, la sensibilidad alcanza a 0,03 μg.

Se propone una técnica[1], [3] para reconocer nicotina en microdestilados de tabaco y de mezclas con alcaloides y otras sustancias que interfieren la reacción directa, los resultados obtenidos son muy satisfactorios.

Las condiciones de sensibilidad y especificidad de dicha reacción para la nicotina, sugirió a los autores la posibilidad de practicarla en microescala con el propósito de utilizarla en la identificación de dicho alcaloide en tabaco y en mezclas diversas, particularmente con otros alcaloides y sustancias que interfieren la reacción directa.

La adaptación no resultó tan simple como parecia y hubieron de cambiarse la fórmula del reactivo oxidante y del buffer, empleandose solución de fosfato monosódico y ácido fosfórico en lugar de fosfato monosódico y ácido acético utilizados en la reacción original; se estableció asimismo la conveniencia de utilizar como oxidante el bismutato de sodio por tratarse de un reactivo común de calidad estandard.

Luego de establecidas las mejores condiciones de reacción para concentraciones muy amplias de nicotina, se procedió a ensayarla en destilados de tabaco y mezclas varias, efectuados en capilares, con los resultados que se exponen a continuación.

Fundamento de la reacción en capilar

Consiste en oxidar la nicotina en medio regulado, empleando bismutato de sodio, éste se elimina luego por centrifugación, se pasa la solución

limpida a otro capilar humedecido con solución de ácido oxálico, que destruye las trazas de oxidante remanente, y luego por agregado de ácido sulfúrico concentrado se obtiene color rosado o rojo.

Parte experimental

Reactivos:

1. Bismutato de sodio P. A.
2. Solución saturada de ácido oxálico
3. Solución fosfofosfórica { fosfato monosódico 13 g; acido fosfórico D 1,71 1,5 ml; agua destilada hasta 100 ml
4. Acido sulfúrico D. 1,84 P. A.
5. Suspensión oxidante { bismutato de sodio 0,10 g; solución fosfofosfórica 2,4 ml

Se suspende el bismutato con 0,2 ml de la solución fosfórica en un morterito y luego se agrega el resto de la solución. Debe renovarse después de 2 horas de preparado.

Modus operandi.

En una pipeta capilar (fig. 1, a) de más o menos 1 mm de diámetro con punta fina se introducen de 1 a 1,5 mm de la suspensión oxidante mientras se mantiene esta en continua agitación con el pilón del morterito en que se preparó, se limpia luego la punta e introduce en la solución de nicotina, permitiendo la entrada de unas tres veces más que el volumen de reactivo (b), (es muy importante que la relación de reactivo/solución de nicotina no sea nunca inferior a 1 : 5 ni mayor de 1 : 3 particularmente cuando la concentración de nicotina es inferior a 1 : 20.000). A continuación se procede a cerrar el capilar, para lo cual se coloca en posición vertical con la punta hacia arriba y mediante suaves golpecitos se trata de hacer correr el liquido de 1 a 2 cm por el interior del capilar (c), si esto no ocurre, se corta la punta del capilar y entonces el líquido se deslizará facilmente, en este momento se procede a cerrar ese extremo a la llama, a continuación, mediante suaves sacudidas se hace llegar la suspensión al fondo del capilar (d) y se lo introduce por 4 minutos en un baño de agua o bloque calentado a 80°, se retira y centrifuga, se descarta el precipitado de bismutato cortando el fondo del capilar (e). Aparte, se prepara otra pipeta capilar de vidrio incoloro de más o menos 1 mm de diámetro, la que se llena con unos µl de solución saturada de ácido oxálico que luego se descarta absorbiéndolo con un papel de filtro, a este capilar humedecido con la solución oxálica se transfiere la solución límpida de nicotina oxidada (f) y se calienta apoyando un momento el extremo del capilar contra el baño caliente 80° a 100° esto permite que ácido oxálico destruya cualquier resto de bismutato, que anularía la reacción,

finalmente se introducen en el capilar 3,5 a 4 volumenes de ácido sulfúrico concentrado (g), se cierra el capilar y mezcla por centrifugación de uno a otro extremo, se obtiene coloración rosa malva más o menos intensa según la concentración de nicotina.

La observación debe hacerse por el eje del tubito (h). Para concentraciones débiles, conviene enrollar en el tubito capilar un papel de

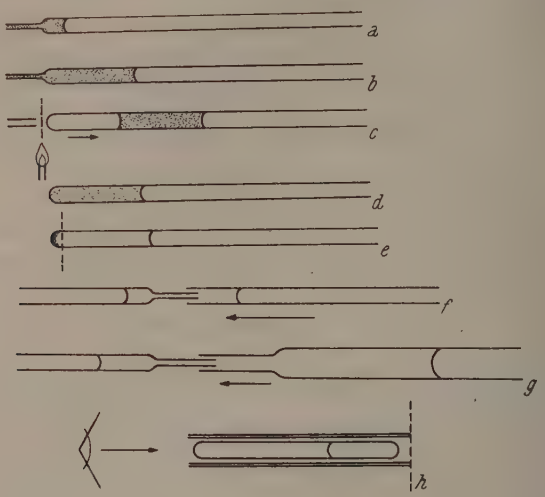


Fig. 1

filtro humedecido para facilitar adherencia y luego se observará utilizando luz proveniente de una lámpara común de microscopio atenuada por filtración a traves de un papel de filtro, una lupa resulta muy útil para la observación.

Sensibilidad: 0,03 μg en 3 μl

Concentración límite: 1 : 100.000.

Reconocimiento de nicotina en tabaco

El método consiste en separar la nicotina por sub-microdestilación por arrastre con vapor de agua. Los ensayos calentando directamente a la llama no resultan porque los productos alquitranosos resultantes se colorean de pardo al completar la reacción con el ácido sulfúrico concentrado.

Se prepara un tubito capilar de 12 a 15 cm de largo y unos 2 mm de diámetro (fig. 2, a), uno de cuyos extremos se ensancha paulatinamente hasta llegar a los 3 ó 4 mm se estrangula a la llama a unos 3 cm (b) de

este extremo tratando de que el orificio no se cierre demasiado, se coloca un poco de asbesto mas bien flojo, luego 1 mm de óxido de magnesio, se introduce entonces una hebrita de tabaco de 2 a 5 mm^2 y nuevamente unos 2 mm de magnesia, finalmente se humedece la magnesia con unos μl de solución 0,1 N de hidróxido de sodio (c), evitando el exceso, que se retira con una pipeta capilar o tirilla de papel de filtro. Se cierra este

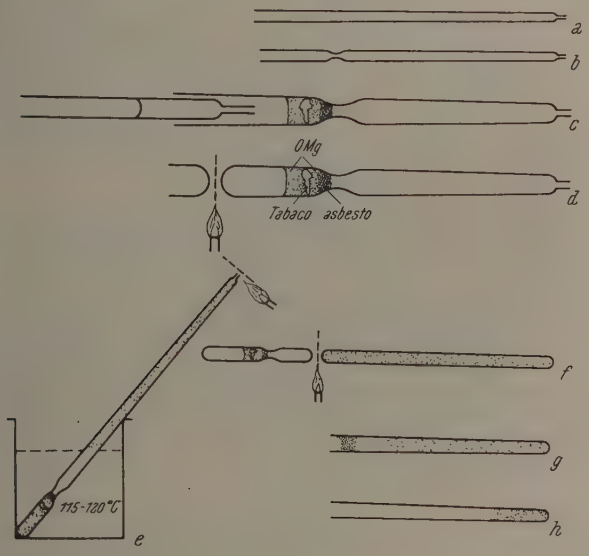


Fig. 2

extremo del capilar dejando un espacio de más o menos 1 cm (d). Luego de frío se introduce en un baño de cloruro de calcio o bloque calentado 115° a 120°, debiendo quedar sumergida la porción más ancha hasta 1 cm por encima de la muestra, luego de unos 20 a 30 segundos, sin retirar del baño se cierra el extremo libre del capilar (e), que conviene haya sido estirado antes de proceder al calentamiento, luego se retira rápidamente, coloca en posición horizontal y se corta con la llama (f) el capilar en el lugar inmediato superior donde ha estado sumergido en el baño, esta operación tiene por objeto evitar la reabsorción por el vacío de las gotitas del destilado cuando se retira el capilar del baño. Finalmente se abre el capilar por uno de los extremos y se introducen unos 3 μl del reactivo oxidante diluido (g) que se prepara así: 1 gota de suspensión oxidante más 2 gotas de agua destilada; se centrifuga suavemente para concentrar el destilado y reactivo en el fondo del capilar, (h) y luego mediante suaves golpecitos se suspende el bismutato en el seno del líquido y se procede

a practicar la reacción de acuerdo a lo señalado en la técnica general (4 min. a 80° etc.) ya descripta (fig. 1 d a h). Todos los ensayos de destilación efectuados han dado resultados muy satisfactorios obteniéndose coloración rosada muy aparente.

Reconocimiento de nicotina en presencia de sustancias que interfieren la reacción

Como se ha señalado en el trabajo original[2] hay alcaloides como la eserina, brucina y anestésicos sintéticos como la novocaina que dan compuestos intensamente coloreados por oxidación, de modo que anulan la reacción, asimismo la presencia de alta proporción de halogenuros interfiere, pues el potencial de estos aniones es inferior al del bismutato y éste se consume en oxidar a dichos aniones engendrando los respectivos halógenos y la reacción se debilita o anula completamente.

Aquí también se puede separar por microdestilación la nicotina cuando las bases no son arrastrables por vapor, y la magnesia retiene asimismo a los halogenuros.

El procedimiento es en todos similar al descripto para el tabaco, se coloca el asbesto en el capilar luego una columna de óxido de magnesio de unos 3 a 5 mm y finalmente con una pipeta capilar se impregna la magnesia con la solución problema (evitar el exceso de líquido), la magnesia libera las bases y retiene los halogenuros y otros aniones orgánicos o inorgánicos.

Se procede a destilar en el baño a 115 a 120° y practica la reacción según se ha indicado en el caso del tabaco.

Sensibilidad.....0,2 μg en 4 μl en presencia de 200 μg de clorhidrato de novocaina, alcaloides, compuestos similares y halogenuros.

Concentración limite: 1 : 20.000.

Concentración otros constituyentes: 1 : 20.

Trabajo efectuado en la Cátedra de Quimica Analítica Cualitativa. Agradecemos al Profesor Dr. *J. A. Sozzi* por las facilidades acordadas.

Conclusiones

1. Se propone una adaptación de la reacción de *P. Luís*[2] para la nicotina a la técnica de *F. Emich*[1, 3] que permite reconocer hasta 0,03 μg de dicho alcaloide eb 3 μl de solución.

2. La reacción mencionada ha sido aplicada con notable éxito al reconocimiento de nicotina obtenida por sub-microdestilación por arrastre de 1 mm^2 de tabaco.

3. Se extiende el procedimiento anterior a mezclas de nicotina con

alcaloides naturales o sintéticos, ácidos orgánicos halogenuros etc. permitiendo reconocer 0,2 μg de nicotina en presencia de concentraciones hasta mil veces superiores de dichas sustancias.

Summary

Adaption of the *Luis* method for the detection of nicotine to microscale. using *Emich*'s capillary technic proved successful, attaining identification limit of 0,03 μg.

Applying a sub-micro steam distillation effect, the nicotine in a speck of tobacco (1 mm² and less) could still be detected by using the above reaction.

Extension of the above procedure to mixtures of nicotine with substances not volatile with steam, inorganic (halides) as well as organic compounds (other alkaloids, acids, etc.) proved to be successful, even when the nicotine is present in proportions of only 1 part in 1000.

Zusammenfassung

Die Anwendung der Kapillartechnik von *Emich* zum Nachweis von Nikotin nach *Luis* war erfolgreich und zeigte eine Erfassungsgrenze von 0,03 μg .

Bei Anwendung einer Ultramikrodampfdestillation kann das Nikotin nach obiger Methode noch in Spuren von Tabak (1 mm² und weniger) nachgewiesen werden.

Die Reaktion ist auch positiv bei Gemischen von Nikotin mit anderen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen sowohl anorganischen (Halogenide) als auch organischen Substanzen (andere Alkaloide, Säuren etc.), selbst dann noch, wenn das Nikotin bloß im Verhältnis von 1:1000 vorhanden ist.

Résumé

La technique capillaire d'*Emich* a été utilisée avec succès pour identifier la nicotine suivant le procédé de *Luis*; la limite de sensibilité est alors de 0,03 μg. La mise en oeuvre d'un ultramicroentraînement à la vapeur permet en outre, par application de la précédente méthode, d'identifier la nicotine dans des traces de tabac (moins de 1 mm²). La réaction est également positive en présence d'autres substances non entraînables par la vapeur d'eau, qu'elles soient minérales (halogénures) ou organiques (autres alcaloïdes, acides, etc. . . .) même si la proportion de nicotine n'est que de l'ordre de grandeur de 1/1000.

Diskussion

Mr. *M. Kapel* (Birmingham): Is anything known about the chemistry of the colour reaction?

Mr. *R. Maurmeyer* (Brooklyn): Of course, nicotinic acid is not formed. The oxydation goes much further. You form a dinitrophenylhydrazone. It forms a diketone and later on the diketone is probably condensed to a compound which gives this light pink colour. — I also want to say, if this method would be applicable to nicotinic acid, then this would be a very important test for some vitamins. But unfortunatly it does not work for nicotinic acid.

N. N.: Kann man auf diese Weise das Nikotin im Gewebe nachweisen?

Mr. *R. Maurmeyer:* Solange Sie eine farblose Lösung bekommen, denke ich schon. Z. B. könnte es im Blut nachgewiesen werden.

H. *F. Kufner* (Wien): Wie steht es mit dem Nornikotin und dem Anabasin?

Mr. *R. Maurmeyer:* Die anderen Alkaloide geben einen negativen Test. Auch z. B. Chinolin und die Pyridinabkömmlinge sind alle nach *Niederl* negativ.

Bibliografía

[1] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie, München: Bergmann. 1926.

[2] *P. Luis*, Rev. Asoc. Bioquim. Argentina **18**, 259 (1953); Anal. Farmacia y Bioquim. (Arg.) **12**, 126, 177 (1941).

[3] *J. B. Niederl* y *V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Analysis, Segunda edición, Nueva York y Londres: Wiley. 1942. pp. 290—295.

Aus dem Institut für Chemie der Hochschule für Bodenkultur, Wien

Papierchromatographische Strukturanalyse

Bestimmung der Anzahl von Carboxylgruppen in organischen Verbindungen

Von

E. R. Reichl

Mit 2 Abbildungen

(Eingelangt am 23. März 1955)

Die Aufgaben, die die Papierchromatographie im Rahmen der modernen Chemie zu erfüllen hat, sind zweifacher Art: Sie soll die Trennung kleinster Mengen von Verbindungen, die einander chemisch nahestehen, bewerkstelligen und sie soll die Identifizierung dieser kleinsten Mengen möglich machen. Die erste Aufgabe, die Trennung, erfüllt sie ohne unser Mitwirken in hervorragend präziser Weise, wenn wir nur das geeignete Papier und das jeweils günstigste Lösungsmittelgemisch einsetzen. Ausgezeichnete Methoden für die verschiedensten Stoffklassen gibt es in großer Zahl, es fällt manchmal schon schwer, sie alle zu überblicken.

Zur Lösung der zweiten Aufgabe, der Identifizierung, halten wir heute im wesentlichen noch bei dem Vergleich der R_f-Werte und bei der Anwendung spezifischer Farbreaktionen. Man wird also, wenn man etwa durch Entwickeln mit Ninhydrinlösung eine Aminosäure in dem Chromatogramm eines Pflanzenextraktes festgestellt hat, die man nicht kennt, den R_f-Wert dieser Aminosäure ausmessen und wird nun durch Vergleich mit Testlösungen ermitteln, welche bekannte Aminosäure denselben R_f-Wert besitzt. Findet man tatsächlich unter den Testsäuren eine, deren R_f-Wert unter denselben Chromatographiebedingungen mit dem der unbekannten Substanz übereinstimmt, so ist es möglich, daß die beiden Substanzen identisch sind. Ein Beweis für die Identität ist damit aber noch keineswegs erbracht, denn es ist leicht möglich, daß eine oder mehrere andere Aminosäuren in demselben Lösungsmittel

denselben R_f-Wert haben. Man wird dann versuchen, die R_f-Werte der beiden Substanzen in mehreren verschiedenen Lösungsmittelgemischen zu ermitteln und zu vergleichen. Stimmen sie in allen verwendeten Gemischen überein, dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß es sich um ein und dieselbe Verbindung handelt, schon recht groß.

Diese Art der Identifizierung mag brauchbar sein, wenn es sich um allgemein verbreitete und bekannte Stoffe handelt, wenn man schon aus anderen, zum Beispiel physiologischen Gründen Anhaltspunkte besitzt, um welche Verbindung es sich handeln könnte, oder wenn der Kreis der Verbindungen, die eine bestimmte Farbreaktion geben, an sich nur klein ist. In Fällen, wo man außer dem R_f-Wert und einer unspezifischen Farbreaktion keinerlei sonstige Indizien in der Hand hat, in Fällen, wo es sich vielleicht wirklich um eine neue oder in der Natur noch nicht aufgefundene Substanz handelt, wird ein Vergleich mit Testsubstanzen zum reinen Glücksspiel. Wenn man aber die reine Vergleichssubstanz zufällig nicht zur Verfügung hat, ist eine Identifizierung überhaupt ausgeschlossen.

Eine Identifizierung allein auf Grund des R_f-Wertes einer unbekannten Substanz aber kann nur möglich sein, wenn man diesen R_f-Wert nicht als ultima ratio der Papierchromatographie betrachtet, sondern annimmt, daß sich in ihm alle Struktureigentümlichkeiten dieser Substanz ausdrücken. Den ersten Ansatz zur quantitativen Fassung eines solchen Zusammenhanges zwischen Struktur und R_f-Wert verdanken wir *Martin*[1], der 1950 auf Grund theoretischer Vorstellungen forderte, daß in einer homologen Reihe organischer Verbindungen der Ausdruck

$$R_M = \log \frac{R_f}{1 - R_f}$$

von Glied zu Glied dieser Reihe um einen konstanten Betrag zunehmen müsse*. Die Beziehung, deren Gültigkeit von mehreren Autoren an Hand verschiedener homologer Reihen bestätigt wurde, erlaubt bereits in einfachen Fällen, R_f-Werte von Verbindungen, die zu Vergleichszwecken nicht zur Verfügung stehen, aus den Werten ihrer Homologen zu berechnen und diese berechneten Werte dann mit dem R_f-Wert einer unbekannten Verbindung zu vergleichen. Auf dieser Basis haben dann *Hulme* und *Swain*[3] 1951 als erste und anscheinend bisher einzige Forscher durch Vergleich der R_M-Werte von Tricarballylsäure, Citronensäure

* Die Bezeichnung „R_M-Wert" wurde 1950 von *Bate-Smith* und *Westall*[2] für den Logarithmus des Kehrwertes des obenstehenden Bruches eingeführt. Der Gebrauch des Symbols in der oben dargestellten Form erscheint zweckmäßiger, da auf diese Weise einer Zunahme des R_f-Wertes auch eine Zunahme des R_M-Wertes entspricht. Im Sinne der Ableitungen *Martins* würde der R_M-Wert in dieser Formulierung dem negativen Logarithmus des Verteilungskoeffizienten entsprechen

und einer unbekannten Säure aus Äpfeln geschlossen, daß es sich bei dieser unbekannten Säure möglicherweise um Hydroxycitronensäure handeln könnte. Es könnte aber natürlich ebensogut eine andere Säure sein, die in dem verwendeten Lösungsmittel den gleichen R_f-Wert besitzt. Mehr als Wahrscheinlichkeitsschlüsse vermag eben ein solcher Vergleich auch nicht zu liefern.

Nun konnte ich vor kurzem[4] zeigen, daß diese Additivität der R_M-Werte durchaus nicht auf homologe Reihen beschränkt bleibt, sondern daß sämtliche Gruppen und sämtliche strukturellen Eigentümlichkeiten eines Moleküls ihren additiven Beitrag zum R_M-Wert der betreffenden Verbindung leisten. Es ist also möglich, wenn man sämtliche Gruppenkonstanten kennt (die natürlich für jedes Lösungsmittelgemisch andere Zahlenwerte besitzen), den R_M-Wert und damit auch den R_f-Wert einer beliebigen organischen Verbindung aus diesen Konstanten zusammenzusetzen. Damit sind die R_f-Werte keine letzten Einheiten mehr, die man eben als solche hinnehmen muß, sondern sie lassen sich auf einfache Weise aus der Struktur berechnen. Wo bisher größere Abweichungen von der Additivität beobachtet wurden, lassen sie sich auf starke Wechselwirkungen zwischen benachbarten funktionellen Gruppen zurückführen.

Damit ist aber prinzipiell auch die Möglichkeit zu einer papierchromatographischen Gruppenanalyse gegeben: Wenn es nämlich Paare von Lösungsmittelgemischen gibt, in denen sämtliche Gruppenkonstanten mit Ausnahme einer einzigen paarweise gleich oder wenigstens sehr ähnlich sind, dann kann man durch Vergleich der R_M-Werte in den beiden Lösungsmitteln das Vorhandensein oder Fehlen dieser bestimmten Gruppe in der betrachteten Verbindung feststellen; man kann darüber hinaus auch ermitteln, wie viele solcher Gruppen in dem betrachteten Molekül vorhanden sind.

Freilich ist es nicht leicht, solche Lösungsmittelpaare zu finden. Denn eine Veränderung in der Zusammensetzung des Lösungsmittels wirkt sich gewöhnlich nicht nur auf *eine* Gruppenkonstante, sondern meist auch auf die anderen aus. Immerhin aber ist es möglich, die Änderung der anderen Konstanten gegenüber jener der zu bestimmenden Gruppe so gering zu halten, daß sich doch einwandfreie „Analysen"-Resultate erzielen lassen.

Im folgenden wird die Bestimmung der Anzahl der Carboxylgruppen in organischen Säuren beschrieben. Die Grundlage des Verfahrens ist einfach: Man vergleicht die R_M-Werte der Substanz in zwei eindimensionalen Chromatogrammen mit verschiedenen Lösungsmitteln, in deren einem, sauren, die Carboxylgruppen undissoziiert vorliegen, während sie in dem anderen, neutralen, ionisiert sind. Lösungsmittel für das „saure" Chromatogramm ist ein Gemisch aus 3 Teilen Aceton und 1 Teil 0,5-n Essigsäure. Für das „neutrale" Chromatogramm wird das Papier

vorerst in eine 0,5-n Ammoniumacetatlösung getaucht, zwischen mehreren Lagen Filterpapier abgetrocknet und bei mäßig erhöhter Temperatur

Tabelle 1

Lösungsmittel 1:		*Lösungsmittel 2:*	
Aceton	3	Aceton	3
0,5-n-Essigsäure	1	0,5-n-Ammoniumacetat	1

		Lösungsmittel 1		Lösungsmittel 2		ΔR_M
		R_f	R_M	R_f	R_M	
1	Alanin	0,38	− 0,21	0,30	− 0,35	+ 0,14
2	β-Alanin	0,26	− 0,45	0,24	− 0,50	+ 0,05
3	Alizarinsulfosäure	0,88	+ 0,87	0,85	+ 0,74*	+ 0,13
4	Arginin	0,17	− 0,70	0,15	− 0,77	+ 0,07
5	Asparagin	0,15	− 0,75	0,13	− 0,82	+ 0,07
6	p-Dimethylamino-azobenzolsulfosäure	0,90	+ 0,94	0,89	+ 0,93	+ 0,01
7	Glutamin	0,23	− 0,51	0,19	− 0,62	+ 0,11
8	Glycin	0,26	− 0,45	0,24	− 0,49	+ 0,04
9	Histidin	0,14	− 0,79	0,19	− 0,64	− 0,15
10	Isoleucin	0,64	+ 0,26	0,60	+ 0,17	+ 0,09
11	Leucin	0,67	+ 0,30	0,62	+ 0,22	+ 0,08
12	Lysin	0,15	− 0,75	0,12	− 0,89	+ 0,14
13	Methionin	0,56	+ 0,10	0,52	+ 0,03	+ 0,07
14	Phenylalanin	0,60	+ 0,18	0,58	+ 0,14	+ 0,04
15	Threonin	0,37	− 0,23	0,34	− 0,37	+ 0,14
16	Tryptophan	0,54	+ 0,06	0,54	+ 0,07	− 0,01
17	Tyrosin	0,57	+ 0,13	0,52	+ 0,04*	+ 0,09
18	Valin	0,54	+ 0,07	0,48	− 0,04	+ 0,11
19	Asparaginsäure	0,28	− 0,41	0,06	− 1,20	+ 0,79
20	Gallussäure	0,90	+ 0,94	0,53	+ 0,05	+ 0,89
21	Gluconsäure	0,59	+ 0,15	0,16	− 0,72	+ 0,87
22	Glutaminsäure	0,41	− 0,16	0,08	− 1,07	+ 0,91
23	Lävulinsäure	0,93	+ 1,14	0,61	+ 0,20	+ 0,94
24	Milchsäure	0,84	+ 0,71	0,52	+ 0,04	+ 0,67
25	Äpfelsäure	0,78	+ 0,55	0,06	− 1,18	+ 1,73
26	Bernsteinsäure	0,90	+ 0,96	0,17	− 0,70	+ 1,66
27	Fumarsäure	0,89	+ 0,89	0,15	− 0,79	+ 1,68
28	Malonsäure	0,80	+ 0,60	0,18	− 0,64	+ 1,24
29	Oxalsäure	0,64	+ 0,24*	0,04	− 1,33	+ 1,57
30	Schleimsäure	0,45	− 0,09	0,01	− 2,00	+ 1,91
31	Weinsäure	0,54	+ 0,07	0,04	− 1,35	+ 1,42
32	Aconitsäure	0,90	+ 0,95	0,02	− 1,62	+ 2,57
33	Citronensäure	0,72	+ 0,42	0,01	− 1,92	+ 2,34

* Säurefleck streifenförmig verschmiert mit zwei deutlichen Schwerpunkten.

getrocknet. Dann wird die Substanz aufgetragen und mit einem Gemisch von 3 Teilen Aceton und 1 Teil derselben Ammoniumacetatlösung chromatographiert.

Als Filterpapier wurde die Sorte Schleicher und Schüll 2043b verwendet; das Papier wurde vor dem Gebrauch mit 10%iger Essigsäure

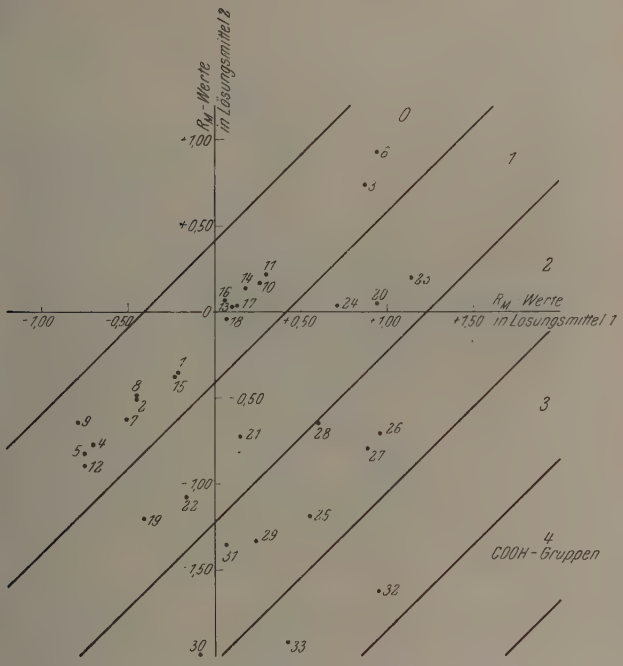


Abb. 1. R_M-Diagramm für das Lösungsmittelpaar: (1) Aceton / 0,5-n Essigsäure 3:1, (2) Aceton / 0,5-n Ammoniumacetat 3:1. Die Bezifferung der Säuren ist die gleiche wie in Tabelle 1

gewaschen und getrocknet. Die Chromatographie erfolgte nach der aufsteigenden Methode, die Startlinie befand sich 2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel. Sorgfältiges Arbeiten (luftdichter Abschluß der Gefäße, Temperaturkonstanz, Sättigung der Gasphase) ist unbedingt erforderlich.

Die R_f-Werte der unbekannten Verbindung in den beiden Lösungsmittelgemischen werden bestimmt und daraus die R_M-Werte berechnet. Die Differenz zwischen den beiden R_M-Werten

$$(R_M)_{\text{sauer}} - (R_M)_{\text{neutral}}$$

ist dann der Anzahl der Carboxylgruppen, die in der Verbindung vorliegen, proportional, und zwar entspricht im Durchschnitt jeder vor-

handenen Carboxylgruppe ein ΔR_M von ungefähr 0,81. Die Werte für Säuren mit *einer* Carboxylgruppe liegen also um 0,81, die für Säuren mit *zwei* Carboxylgruppen um 1,62 und die für Säuren mit *drei* Carboxylgruppen um 2,43. Die Schwankungen innerhalb der einzelnen Klassen sind zwar ziemlich groß ($\sigma = \pm 0{,}13$), doch kommt es, wie Tabelle 1 und Abb. 1 zeigen, nirgends zu Überschneidungen.

Von den bisher geprüften Verbindungen nehmen drei Stoffgruppen eine Ausnahmestellung ein:

1. Aminosäuren zeigen nach dieser Methode eine Carboxylgruppe weniger an, als sie besitzen. Aminosäuren mit *einer* Carboxylgruppe haben demnach einen ΔR_M-Wert nahe ± 0, solche mit *zwei* Carboxylgruppen entsprechen mit ihrem ΔR_M-Wert den einbasischen Carbonsäuren.

2. Verbindungen, die in einem der beiden Lösungsmittel einen R_f-Wert über 0,90 haben, geben meist unbrauchbare Werte. Dies steht in Einklang mit der bekannten Erfahrungstatsache, daß R_f-Werte über 0,90 nicht mehr zuverlässig reproduzierbar sind.

3. Dicarbonsäuren mit räumlich unmittelbar benachbarten Carboxylgruppen, wie Phthalsäure und Maleinsäure, geben ganz abweichende Werte.

Die Ausnahmestellung der Aminosäuren kann sich dann unangenehm auswirken, wenn es nicht möglich ist, die Verbindung durch die Ninhydrinreaktion als Aminosäure zu erkennen. In solchen Fällen kann mit Hilfe der vorstehenden Methode keine Entscheidung getroffen werden, ob es sich bei der fraglichen Substanz um eine Carbonsäure mit n Carboxylgruppen oder um eine Aminosäure mit (n + 1) Carboxylgruppen handelt.

Diese Entscheidung ist dann möglich, wenn man anstatt des Lösungsmittels 1 ein Gemisch aus 2 Teilen Essigester, 1 Teil Eisessig und 1 Teil Wasser zur Chromatographie verwendet. Vergleicht man die R_M-Werte in diesem Lösungsmittel mit denen im vorgenannten Gemisch Aceton: 0,5-n Ammoniumacetat 3 : 1, wie dies in Tabelle 2 und Abb. 2 geschehen ist, so ergibt sich, daß in diesem Falle Säuren mit *einer* Carboxylgruppe ΔR_M-Werte um + 0,35, Säuren mit *zwei* Carboxylgruppen solche um + 1,27 und Säuren mit *drei* Carboxylgruppen solche um + 2,19 besitzen, während die ΔR_M-Werte von Verbindungen ohne COOH-Gruppe um — 0,57 liegen.

Der wesentliche Unterschied gegenüber der zuerst beschriebenen Methode liegt aber darin, daß bei Verwendung des Essigestergemisches als 1. Lösungsmittel auch die Carboxylgruppen der Aminosäuren vollzählig erfaßt werden. Es läßt sich also mit dieser Methode eine einwandfreie Bestimmung der Zahl der Carboxylgruppen in allen jenen organischen Verbindungen durchführen, deren R_f-Werte in keinem der beiden ver-

wendeten Gemische 0,90 übersteigen und die nicht sterisch unmittelbar benachbarte COOH-Gruppen im Molekül enthalten. Es verdient noch

Tabelle 2

Lösungsmittel 1:		*Lösungsmittel 2:*	
Essigester	2	Aceton	3
Eisessig	1	0,5-n-Ammoniumacetat	1
Wasser	1		

		Lösungsmittel 1		Lösungsmittel 2		ΔR_M
		R_f	R_M	R_f	R_M	
1	Alizarinsulfosäure	0,63	+ 0,22	0,85	+ 0,74*	− 0,52
2	p-Dimethylamino-azobenzolsulfosäure	0,63	+ 0,23	0,89	+ 0,93	− 0,70
3	Alanin	0,52	+ 0,04	0,30	− 0,35	+ 0,39
4	β-Alanin	0,53	+ 0,05	0,24	− 0,50	+ 0,55
5	Arginin	0,22	− 0,55	0,15	− 0,77	+ 0,22
6	Asparagin	0,32	− 0,32	0,13	− 0,82	+ 0,50
7	Gallussäure	0,68	+ 0,33	0,53	+ 0,05	+ 0,28
8	Gluconsäure	0,36	− 0,24	0,16	− 0,72	+ 0,48
9	Glutamin	0,38	− 0,21	0,19	− 0,62	+ 0,41
10	Glycin	0,41	− 0,17	0,24	− 0,49	+ 0,32
11	Histidin	0,38	− 0,21	0,19	− 0,64	+ 0,43
12	Isoleucin	0,70	+ 0,37	0,60	+ 0,17	+ 0,20
13	Lävulinsäure	0,86	+ 0,78	0,61	+ 0,20	+ 0,58
14	Leucin	0,75	+ 0,48	0,62	+ 0,22	+ 0,26
15	Lysin	0,22	− 0,55	0,12	− 0,89	+ 0,34
16	Methionin	0,65	+ 0,27	0,52	+ 0,03	+ 0,24
17	Milchsäure	0,76	+ 0,50	0,52	+ 0,04	+ 0,46
18	Phenylalanin	0,73	+ 0,43	0,58	+ 0,14	+ 0,29
19	Threonin	0,44	− 0,10	0,34	− 0,37	+ 0,27
20	Tryptophan	0,68	+ 0,33	0,54	+ 0,07	+ 0,26
21	Tyrosin	0,58	+ 0,15	0,34	− 0,29*	+ 0,44
22	Valin	0,64	+ 0,25	0,48	− 0,04	+ 0,21
23	Äpfelsäure	0,64	+ 0,25	0,06	− 1,18	+ 1,43
24	Asparaginsäure	0,39	− 0,19	0,06	− 1,20	+ 1,01
25	Bernsteinsäure	0,79	+ 0,58	0,17	− 0,70	+ 1,28
26	Fumarsäure	0,86	+ 0,78	0,14	− 0,79	+ 1,57
27	Glutaminsäure	0,47	− 0,05	0,08	− 1,07	+ 1,02
28	Malonsäure	0,73	+ 0,42	0,18	− 0,64	+ 1,06
29	Oxalsäure	0,40	− 0,17*	0,04	− 1,33	+ 1,16
30	Schleimsäure	0,27	− 0,42	0,01	− 2,00	+ 1,58
31	Weinsäure	0,46	− 0,06	0,04	− 1,35	+ 1,29
32	Aconitsäure	0,82	+ 0,65	0,02	− 1,62	+ 2,27
33	Citronensäure	0,59	+ 0,16	0,01	− 1,92	+ 2,08

* Säurefleck streifenförmig verschmiert mit zwei deutlichen Schwerpunkten.

hervorgehoben zu werden, daß beide beschriebenen Methoden auf Sulfosäuregruppen nicht ansprechen.

Obwohl zu erwarten ist, daß sich bei eingehenderer Untersuchung einer größeren Zahl organischer Säuren auch noch andere Ausnahmefälle finden werden, die sich einer Carboxylgruppenbestimmung nach den

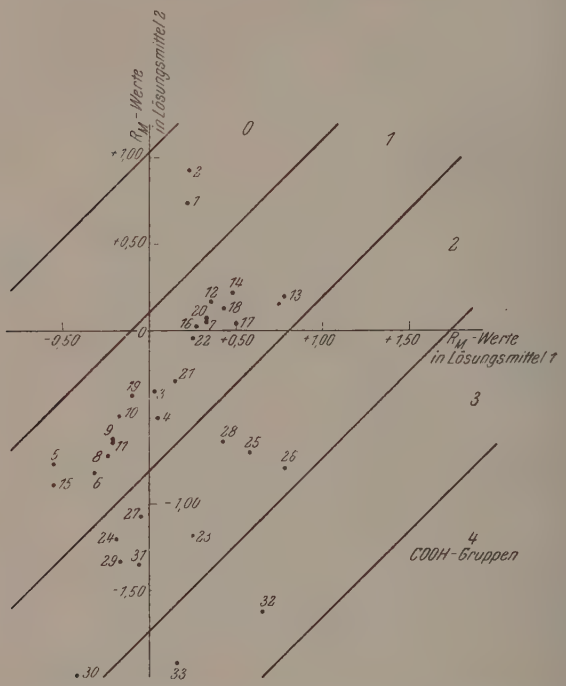


Abb. 2. R_M-Diagramm für das Lösungsmittelpaar (1) Essigester / Eisessig / Wasser 2 : 1 : 1 (2) Aceton / 0,5-n Ammoniumacetat 3 : 1. Die Bezifferung der Säuren ist die gleiche wie in Tabelle 2

beschriebenen Methoden entziehen, dürfte doch mit diesem Verfahren ein beträchtlicher Fortschritt gegenüber dem bloßen Vergleichen des R_f-Werts mit Testsubstanzen erzielt sein. Bedenkt man, welch großer Aufwand zur Carboxylgruppenbestimmung nach den geläufigen makrochemischen Methoden nötig ist (Isolierung, Reinigung, Molgewichtsbestimmung und Carboxylbestimmung), bedenkt man ferner, daß sich nach dem gleichen Prinzip des Vergleichs der R_M-Werte in verschiedenen Lösungsmitteln wahrscheinlich auch andere Struktur-Einheiten des

organischen Moleküls werden bestimmen lassen, so scheint es durchaus möglich, daß diese „ΔR_M-Methode" eine Zukunft hat.

Herrn Prof. Dr. *O. Brunner*, Vorstand des Institutes für Chemie der Hochschule für Bodenkultur, erlaube ich mir für die mannigfache Förderung und Unterstützung der vorliegenden Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Zusammenfassung

Der Ausdruck $R_M = \log \frac{R_f}{1-R_f}$, berechnet aus dem papierchromatographischen R_f-Wert einer organischen Verbindung, läßt sich additiv aus Konstanten für die einzelnen strukturellen Einheiten des betrachteten Moleküls zusammensetzen. Die Zahlenwerte dieser Konstanten sind von der Zusammensetzung des zur Papierchromatographie verwendeten Lösungsmittels abhängig. Wählt man zwei Lösungsmittelgemische, die in allen ihren Gruppenkonstanten mit Ausnahme einer einzigen übereinstimmen, so ist es möglich, durch einfachen Vergleich der R_M-Werte in den beiden Gemischen eine papierchromatographische Strukturanalyse durchzuführen. Nach diesem Prinzip wird in der vorliegenden Arbeit die Bestimmung der Anzahl von Carboxylgruppen in organischen Verbindungen beschrieben. Als erstes Lösungsmittel wird Aceton/Essigsäure oder Essigester/Eisessig/Wasser, als zweites Lösungsmittel Aceton/Ammoniumacetatlösung verwendet. Eine verläßliche Carboxylgruppenbestimmung war bei allen bisher geprüften Verbindungen möglich, deren R_f-Werte in den genannten Lösungsmitteln 0,90 nicht überstiegen und deren Molekül keine sterisch unmittelbar benachbarten Carboxylgruppen enthielt.

Summary

The expression $R_M = \frac{R_f}{1-R_f}$, calculated from the paper chromatographic R_f-value of an organic compound, can be constructed additively from the constants of the individual structural units of the molecule under consideration. The numerical values of these constants are dependent on the composition of the solvents used in the paper chromatography. By choosing two solvent mixtures, which agree with respect to all of their group constants with the exception of one, it is possible, by simple comparison of the R_M-values in the two mixtures, to carry out a paper chromatographic structural analysis. In the present paper, this principle is used to determine the number of carboxyl groups in organic compounds. The first solvent consisted of acetone/acetic acid or acetic ester/glacial acetic acid/water, the second of acetone/ammonium acetate solution. A reliable carboxyl group determination was possible in all the compounds tried thus far, provided the R_f-values in these solvents did not exceed 0.90 and also provided that the molecule contained no sterically directly adjacent carboxyl groups.

Résumé

L'expression $R_M = \log \frac{R_f}{1 - R_f}$, calculée à partir de la valeur de R_f obtenue par chromatographie sur papier, peut s'établir à partir de constantes additives relatives aux unités structurelles individuelles de la molécule organique considérée. Les valeurs de ces constantes dépendent de la composition du solvant employé pour la chromatographie sur papier. En choisissant deux mélanges de solvants qui donnent des résultats concordants pour toutes leurs constantes de groupements à l'exception d'une seule d'entre elles, il est possible d'effectuer une analyse de structure par simple comparaison des valeurs de R_M qu'ils permettent respectivement d'obtenir. L'application de ce principe a permis la détermination du nombre de groupements carboxyles contenus dans des combinaisons organiques; elle est décrite dans le présent travail. Le premier mélange solvant est constitué par de l'acétone et de l'acide acétique ou de l'ester acétique, de l'acide acétique et de l'eau et le second par de l'acétone et une solution d'acétate d'ammonium. Jusqu'à présent il a été possible d'effectuer une détermination sûre des groupements carboxyles dans toutes les combinaisons éprouvées dont la valeur de R_f ne dépasse pas 0,90 dans les solvants énumérés et dont la molécule ne contient aucun groupement carboxyle en voisinage stérique immédiat.

Diskussion

H. *M. Lederer* (Paris): Wir haben gefunden, daß polyvalente Säuren in Butanolammoniakgemischen immer bei $R_f = 0$ bleiben, während monovalente Säuren stets mit dem Lösungsmittel wandern. Daraus ergibt sich eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung von polyvalenten und monovalenten Säuren. Dieses Verhalten, das schon *Hanes* und *Isherwood* bemerkt haben, ist die Folge einer Niederschlagsbildung mit dem Calcium und Magnesium in dem Papier. Alle polyvalenten organischen Säuren bilden solche Niederschläge, während die monovalenten Säuren mit dem Lösungsmittel wandern. Weiters könnte man ähnliche Versuche mit der direkten Elektrophorese anstellen. Nach der Gleichung von *Hendersen-Hasselbach* ist $pK = p_H + \log \cdot \frac{c_{Salz}}{c_{Säure}} \cdot$ Durch Elektrophorese bei verschiedenen p_H-Werten sollte einerseits die Möglichkeit gegeben sein, den pK-Wert zu bestimmen, und weiters sollte in alkalischer Lösung maximale Wanderungsgeschwindigkeit auftreten, die mit der Anzahl Carboxylgruppen proportional ist.

H. *E. R. Reichl:* Zu dem ersten Punkt darf ich aus eigener Erfahrung sagen, daß ich auch bei anderen Lösungsmitteln, vor allem Essigester-Ammoniak, die gleiche Beobachtung gemacht habe. Ich habe im Vortrag nicht erwähnt, daß wir das Papier vorher mit 0,1-n Essigsäure gewaschen haben. In diesem Fall käme die erwähnte Niederschlagsbildung mit Calcium- bzw. Magnesiumionen nicht in Frage. Unterläßt man das Waschen des Papiers, so erhält man Fehler, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß die Säuren in der angegebenen Art zurückgehalten werden.

Zur Frage der direkten Elektrophorese kann ich mich nicht äußern. Wir haben das zwar versucht, die Ergebnisse waren aber nicht sehr befriedigend und wir haben daher die Versuche sehr bald wieder aufgegeben.

H. *S. G. Blohm* (Stockholm): Können Sie die Erscheinung erklären, daß Monoamino-monocarbonsäuren sich in dem einen Lösungsmittel so verhalten, als hätten sie keine Carboxylgruppe, in dem anderen aber nicht?

— Und weiters: Wenn man ein Gemisch von Monocarbonsäuren und von Dicarbonsäuren zu analysieren hat, kann man diese Gemische doch auch durch Löslichkeitsunterschiede sehr gut trennen und braucht dann nicht diesen langen Weg.

H. *E. R. Reichl:* Die Erklärung, warum sich in dem einen Fall Aminosäuren mit einer Carboxylgruppe so verhalten, als hätten sie keine, kann ich Ihnen zur Not geben. Hier liegt sowohl im sauren wie im neutralen Lösungsmittelgemisch das Zwitterion vor. Warum das aber in dem anderen Fall nicht auch so ist, kann ich Ihnen nicht sagen. — Wenn Sie Mono- und Dicarbonsäuren durch verschiedene Lösungsmittel trennen wollen, so müssen Sie berücksichtigen, daß für Löslichkeitsunterschiede ja auch alle anderen funktionellen Gruppen, z. B. Hydroxylgruppen, verantwortlich sind. Man wird also kaum Lösungsmittelpaare finden, für die man voraussagen kann, daß alle Monocarbonsäuren in die eine, alle Dicarbonsäuren in die andere Phase gehen.

H. *S. G. Blohm:* Was das Zwitterion betrifft, wird es möglich sein, ein wenig Formaldehyd zuzusetzen, denn auch hier sind Aminogruppen zu blockieren.

H. *E. R. Reichl:* Das habe ich noch nicht versucht, weil es mir darum ging, die zu analysierenden Substanzen nicht irreversibel zu verändern.

Literatur

[1] *A. J. P. Martin*, Biochem. Soc. Symposium on Chromatography 1950.
[2] *E. C. Bate-Smith* und *R. G. Westall*, Biochim. Biophys. Acta **4**, 427 (1950).
[3] *H. C. Hulme* und *T. S. Swain*, Nature **168**, 254 (1951).
[4] *E. R. Reichl*, Mh. Chem. **86**, 69 (1955).

Research Department, British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Monmouthshire, Great Britain

The Spectrophotometric Determination of Secondary Aliphatic Amines

By

S. J. Clark and **D. J. Morgan**

(Received March 14, 1955)

Two reactions are known which appear to be sufficiently sensitive for the micro-determination of secondary aliphatic amines in the presence of primary and tertiary groups: reaction with carbon disulphide to form the dithiocarbamate, and reaction with nitrous acid to form the nitrosamine. None of the published procedures[1–3] using the dithiocarbamate reaction seemed suitable for our purpose which necessitated using a highly acid medium and only the nitrous acid reaction was investigated. Two methods exploiting this reaction have been reported recently, both of which are confined to the determination of dimethylamine. In the method of *Smales* and *Wilson*[4], the N-nitrosodimethylamine formed by the reaction is separated by steam distillation and determined polarographically. *English*[5] eliminated the steam distillation stage but found it necessary to remove nitromethane, formed by a side reaction of primary methylamine with nitrous acid, by selective reduction with sodium dithionite at a carefully controlled pH.

This method has given satisfactory results in our hands but sodium dithionite available commercially contains sufficient impurity to cause serious interference in the polarographic determination of the nitrosamine. The purification of dithionite is extremely tedious and, accordingly, an alternative method was sought for the determination of the nitrosamine.

Smales and *Wilson* also examined an absorptiometric method but reported erratic results which they ascribed to the presence of traces of nitrite. Moreover, they were unable to exploit fully the sensitivity of the method owing to the limitations of the absorptiometer employed. Using a somewhat different procedure, we have developed a rapid semi-

micro method which we have extended to amines other than dimethylamine.

The Spectra of the Aliphatic Nitrosamines

The spectra of the aliphatic nitrosamines exhibit two absorption maxima in the ultra-violet. A low intensity maximum (ε_{max} 90 to 100) occurs at 330 to 365 mμ and a high intensity maximum (ε_{max} 6000 to 7000) at about 230 mμ. The low intensity maximum exhibits a marked shift to longer wavelengths together with loss of fine structure as the solvent becomes more polar and, at the same time, the intensity decreases somewhat. The position of the high intensity maximum is unaffected by the nature of the solvent although its intensity increases with increasing solvent polarity. There is little difference between the spectra of the homologous series dimethyl- to di-n-hexylnitrosamine.

For our purpose, the spectra in water, aqueous ethanol, ether and n-hexane are of interest and values for molar extinction coefficient and peak wavelength are given in Table 1. The matter is discussed in more detail by *Haszeldine* and *Jander*[6]. It should be noted that our value for ε_{max} for dimethylnitrosamine in water (λ_{max} 332; ε_{max} 99) differs from that obtained by *Kortüm*[7] (λ_{max} 333; ε_{max} 72.5). However, our value is consistent with the analytical results. The results in Table 1 agree well with those obtained by *Haszeldine* and *Jander*.

Table 1. Ultra-violet Spectra

Compound	Solvent	λ_{max}	ε_{max}
Dimethylnitrosamine	Water	332	99
	40% ethanol	336	100
	Ether	230	6250
	n-Hexane	232	5875
Diethylnitrosamine	40% ethanol	345	90
	n-Hexane	232	6450
Di-n-propylnitrosamine	40% ethanol	345	90
	n-Hexane	235	6100
Di-n-butylnitrosamine	40% ethanol	344	90
	n-Hexane	235	6000
Di-n-amylnitrosamine	40% ethanol	345	93
	n-Hexane	236	6300
Di-n-hexylnitrosamine	40% ethanol	345	95
	n-Hexane	236	6200
Dicyclohexylnitrosamine	45% ethanol	354	76
	70% ethanol	356	78
	n-Hexane	240	6220

Without exception, *Beer*'s law is obeyed over the concentration range 2×10^{-5} M to 2×10^{-2} M in all solvents.

Nitrosation Conditions

In general, the method of nitrosation follows that of *English*. The amine or amine hydrochloride is dissolved in aqueous acetic acid and an excess of a saturated solution of sodium nitrite is added. When reaction is complete, excess nitrite is destroyed by reaction with sulphamic acid. After nitrosation, the solution is made up to a definite volume and the optical density measured.

The reaction conditions specified in the experimental section are suitable for the range 0.1 to 1.0 milli-equivalent of secondary amine. By suitable adjustment of reagent concentrations and reaction volume, the lower limit may be extended to 0.01 milli-equivalent.

Sodium nitrite concentration

For complete reaction, about a tenfold excess of sodium nitrite is required. Furthermore, it is obvious that nitrite concentration will affect the rate of reaction; it was found that the minimum concentration necessary to ensure complete reaction within about 20 minutes is approximately 0.6 M. The results shown in Tables 2 and 3 were obtained using dimethylamine but the same conditions apply to the other members of the series.

Table 2. Effect of Excess Sodium Nitrite

$NaNO_2$ added (meq)	Amine present (meq)	Amine found (meq)
5.9	2.210	1.940
5.9	1.324	1.226
5.9	0.883	0.833
5.9	0.442	0.438
5.9	0.221	0.217
5.9	0.110	0.110

Reaction time: 20 min.; reaction volume: 5 ml
Nitrite concentration: ca. 1.2 M

In practice, considerably more than the minimum amount of sodium nitrite is used and for the range 0.1 to 1.0 milli-equivalent of amine, 3 g of sodium nitrite are added (5 ml of a saturated solution) and the volume of the reaction mixture is maintained at 12 to 15 ml. In 50% aqueous acetic acid at 25° C the reaction is then complete in less than 5 minutes (Table 4).

Table 3. Effect of Nitrite Concentration

Nitrite concn. (M)	Reaction time (min.)	Amine present (meq)	Amine found (meq)
0.59	20	0.442	0.440
0.29	20	0.442	0.324
0.20	20	0.442	0.250
0.12	20	0.442	0.132
0.29	60	0.442	0.428
0.20	60	0.442	0.344
0.12	60	0.442	0.180

5.9 meq of sodium nitrite were added in each experiment.

Table 4. Reaction Time

Time (min.)	Amine present (meq)	Amine found (meq)
5	0.251	0.250
10	0.251	0.250
15	0.251	0.251
30	0.251	0.251
60	0.251	0.250

Amine: di-n-amylamine.

Temperature

The nitrosation of dimethylamine is almost unaffected by temperature in the range 0 to 30° C whereas, for the other members of the series, low recoveries occur at 0° C. However, over the range 20 to 30° C, consistent results are obtained (Table 5). The blank is unaffected by temperature changes.

Table 5. Temperature

Compound	Amine present (meq)	Amine found (meq)			
		0° C	20° C	25° C	30° C
Dimethylamine	0.442	0.438		0.440	
Di-n-propylamine	0.433	0.360	0.429	0.430	0.432
Dicyclohexylamine ...	0.221	0.135	0.218	0.220	0.220

Solvent

The reaction is carried out in 50% aqueous acetic acid but since the higher nitrosamines are insoluble in water it is necessary to add ethanol to the reaction mixture before optical density measurements can be made. Sufficient ethanol is added to give a final concentration of 40% v/v.

At higher ethanol concentrations, sodium nitrate is precipitated and even in 40% ethanol, sodium sulphate, derived from sulphamic acid, occasionally crystallises out. To ensure that this does not occur during spectrophotometric measurements a crystal of sodium sulphate is added to induce crystallisation after making the solution up to volume.

Blank

The optical density at 335 to 345 mμ of a blank solution is appreciable and the solution exhibits a featureless spectrum with a broad maximum at 300 mμ. This absorption was shown to be due to nitrate ion which is present to the extent of 25 to 30% of the weight of nitrite added initially. It is assumed that some of the nitrate is added as an impurity in the sodium nitrite and that the remainder is formed by spontaneous decomposition of nitrous acid. The yield of nitrate is almost unaffected by changes in reaction conditions and all attempts to remove it have proved unsuccessful.

Measurements of the optical density at 300 mμ of a blank solution show that the blank increases slowly with time (Table 6). This increase is undetectable at 345 mμ and hence errors in timing have no effect on the accuracy of determination.

Table 6. Increase in Blank with Time

Time (min.)	Optical density at 300 mμ
5	0.482
10	0.502
15	0.562
30	0.567
60	0.600

The effect of the nitrate absorption is minimised firstly by measuring optical density against a blank run with each series of determinations and secondly by using a 40% ethanolic medium. The addition of ethanol shifts the nitrosamine peak to longer wavelengths whereas the nitrate spectrum is unaffected and consequently the residual absorption due to nitrate ion is reduced.

Slight variations in the blank set a lower limit to the concentration of nitrosamine that can be measured with reasonable precision. This limit corresponds to 0.05 to 0.10 milli-equivalent of secondary amine using the reaction conditions described in the experimental section.

Stability of nitrosamine solutions

Solutions of nitrosamine are stable for at least 6 hours, no change in optical density being detected after this time.

Calibration Curve

In the series diethylamine to di-n-hexylamine yields of the corresponding nitrosamine decrease slightly as molecular weight increases. This is compensated for, however, by a slight increase in extinction

coefficient so that a single calibration curve may be used for the determination of any member of the series without introducing a serious error. Although the peak wavelength for dimethylnitrosamine is 336 mμ and ε_{max} is approximately 10% greater than for the other members of the series, it is more convenient to make measurements at 345 mμ ($\varepsilon = 89$) so that the same calibration curve may be used for dimethylamine also.

The spectrum of dicyclohexylnitrosamine is sufficiently different to necessitate a separate calibration curve for dicyclohexylamine. Moreover, the nitrosamine is only partially soluble in 40% ethanol and it is necessary to increase the alcohol content of the solution to at least 45% and preferably to approximately 70%. The results shown in Table 7 were obtained

Table 7

Compound	Amine present (meq)	Amine found (meq)	Error meq	Error %
Dimethylamine	0.221	0.227	+ 0.006	+ 2.7
	0.884	0.867	— 0.017	— 1.9
	2.210	2.117	— 0.090	— 4.2
Diethylamine	0.173	0.167	— 0.006	— 3.5
	0.693	0.667	— 0.026	— 3.7
	1.734	1.685	— 0.049	— 2.8
Di-n-propylamine	0.109	0.105	— 0.004	— 3.7
	0.436	0.417	— 0.019	— 4.4
	1.082	1.070	— 0.012	— 1.1
Di-n-butylamine	0.084	0.084	0	0
	0.338	0.343	+ 0.005	+ 1.5
	0.819	0.868	+ 0.049	+ 5.9
Di-n-amylamine	0.061	0.067	+ 0.006	+ 9.8
	0.235	0.243	+ 0.008	+ 3.4
	0.611	0.620	+ 0.009	+ 1.5
Di-n-hexylamine.....	0.044	0.045	+ 0.001	+ 2.3
	0.171	0.184	+ 0.013	+ 7.6
	0.443	0.458	+ 0.015	+ 3.4
Dicyclohexylamine.....	0.055	0.053	— 0.002	— 3.6
	0.220	0.219	— 0.001	— 0.5
	0.551	0.553	+ 0.002	+ 0.3

using di-n-propylamine as the standard compound. Dicyclohexylamine was determined using a separate calibration curve.

Interferences

Primary amines

Primary amines were expected to interfere in the determination since *English* had reported the formation of nitroparaffins. Optical

density measurements showed that if nitroparaffins are in fact reaction products, then the primary amine is almost completely converted to the corresponding primary nitroparaffin, which seems to be extremely unlikely. An alternative explanation is that some other compound is formed which absorbs very strongly in the region 270 to 280 mμ. This suggests a molecule containing at least two chromophoric groups of the $-NO_2$ type and one obvious possibility is the formation of a nitrolic acid. Comparison of the spectra of the products of reaction between nitrous acid and primary amine and between nitrous acid and the corresponding nitroparaffin, together with the behaviour of the spectra with change in pH of the solution, demonstrated that a nitrolic acid is formed by both reactions. The yield of nitrolic acid appears to be constant for a given set of reaction conditions and the reaction is being examined as a possible method for the determination of primary amines.

The removal of this interference by reduction with sodium dithionite, as in the method of *English*, was found to be impossible since dithionite and its reaction products absorb strongly at 345 mμ. No other reaction was found which results in the removal of the interfering species but interference from this source is allowed for by the conventional method of measuring optical density at two wavelengths, setting up and solving simultaneous equations for the concentration of secondary amine.

Choice of wavelengths

The solutions of the simultaneous equations relating the optical densities at two wavelengths for mixtures of any two absorbing species are:

$$c_1 = \frac{a_2''A' - a_2'A''}{a_2''a_1' - a_2a_1''}$$

$$c_2 = \frac{a_1'A'' - a_1''A'}{a_2''a_1' - a_2'a_1''}$$

where c_1, c_2 = Concentrations of species 1 and 2,
a_1', a_1'', a_2', a_2'' = Extinction coefficients of 1 and 2 at wavelengths λ' and λ'',
A', A'' = Optical densities of mixture at wavelengths λ' and λ''.

For maximum accuracy in the determination of c_1, $a_2' \ll a_2''$ whereas for maximum accuracy in the determination of c_2, $a_1' \gg a_1''$.

If c_1 = concentration of nitrolic acid,
c_2 = concentration of nitrosamine,

then both conditions are satisfied by making $\lambda' = 300$ mμ; $\lambda'' = 345$m μ. These wavelengths correspond approximately to a minimum and a

maximum in the combined spectrum of the two compounds. 300 mμ also corresponds to a maximum in the spectral curve of a blank solution so that some loss in precision occurs when primary amines are present. From this standpoint, it would be desirable to choose λ' to correspond to a minimum in the blank spectrum (e. g. 265 mμ) but this is only possible for the lower primary amines. As the series is ascended, the high intensity absorption in the nitrolic spectrum shifts to longer wavelengths and the optical density at 265 mμ becomes too great to be measured.

When primary amine is present the reaction conditions, particularly reaction time, must be rigidly standardised so that variations in the blank are minimised.

Under constant reaction conditions, it is assumed that the yield of nitrolic acid is directly proportional to the amount of primary amine present. The extinction coefficients a_1', a_1'' are related directly to the primary amine by conducting a blank experiment with secondary amine absent. The assumption appears to be justified in practice and a tenfold excess of primary amine causes no appreciable error in the determination. In the presence of larger amounts of primary amine the yield of nitrosamine decreases since there is no longer a sufficient excess of sodium nitrite.

There is no reason, however, why the nitrite concentration should not be increased if necessary. Table 8 gives some typical results.

Table 8

Compound	Primary amine present (meq)	Dimethylamine present (meq)	Dimethylamine found (meq)
Methylamine	2.693	0.221	0.218
Ethylamine	2.980	0.221	0.225
n-Butylamine	2.316	0.221	0.221
n-Heptylamine	1.650	0.221	0.217

Since the spectra of the homologous nitrolic acids differ, it is necessary to identify the particular primary amine present. This can usually be done by an examination of the spectrum of the reaction products.

Tertiary amines

A small amount of nitrosamine is formed by reaction of nitrous acid with a tertiary amine but the yield is so small that at least a thirtyfold excess of tertiary amine is permissible before errors due to this source become apparent.

Experimental

Reagents:

Sodium nitrite solution: A saturated solution (ca. 60% w/v).
Acetic acid: Glacial.
Sulphamic acid solution: A 20% (w/v) aqueous solution.
Ethanol: Absolute, benzene-free.
Sodium sulphate.
All reagents are "AnalaR" grade except where otherwise stated.

Apparatus:

A Unicam S.P.500 spectrophotometer equipped with 1-cm quartz cells was used throughout the experimental work.

Procedure:

The sample, containing 0.1 to 1.0 milli-equivalent of secondary amine, is weighed in a weighing stick and transferred to a 100-ml tall-form beaker. 7 to 8 ml of glacial acetic acid are added from a graduated pipette and the liquid is swirled to dissolve the sample. The beaker is placed in a water bath maintained at 25 ± 5°C and 5 ml of saturated sodium nitrite solution are added from a pipette. After mixing the solution, the beaker is allowed to stand in the water bath for 10 to 15 min. and is then half-immersed in an ice-water mixture. Sulphamic acid solution is added slowly from a burette with vigorous stirring until evolution of nitrogen and nitrogen oxides ceases, when a further 2 ml of sulphamic acid solution are added. Usually, about 14 ml of sulphamic acid solution are required. The reaction mixture is transferred to a 100-ml volumetric flask which is then shaken vigorously to expel as much dissolved nitrogen as possible. The beaker is washed with several 5-ml portions of distilled water followed by 40 ml of absolute alcohol and the washings are transferred to the volumetric flask. The volume of the solution is made up to 100 ml with distilled water and the contents of the flask are thoroughly mixed. The solution is seeded by the addition of a crystal of sodium sulphate and the solution allowed to stand until the supernatant liquid is clear. A portion of the solution is transferred to a quartz spectrophotometer cell and the optical density at 345 mμ is measured against a blank solution. The concentration of amine is determined by reference to a calibration curve. If primary amine is present a second measurement is made at 300 mμ and the concentration of secondary maine calculated.

Acknowledgement

Thanks are due to British Nylon Spinners Ltd. for permission to publish this work.

Summary

Reaction with nitrous acid provides a convenient means of determining secondary aliphatic amines. Reaction conditions have been investigated for several amines and it has been shown that reaction is rapid and that yields of nitrosamines are high and reproducible. Reaction conditions are not critical.

The configuration of the amine molecule affects both the yield of nitrosamine and its ultra-violet spectrum but this effect is sufficiently small to be ignored for the series dimethylamine to di-n-hexylamine.

A spectrophotometric method is described which is suitable for amounts of amines in the range 0.1 to 1.0 milli-equivalent. The lower limit may be extended to 0.01 milli-equivalent by changing the reaction conditions. A single determination requires approximately 45 min. and up to six parallel determinations may be completed in 2 to 2½ hours. An accuracy of approximately 3% is obtainable without special precautions.

Primary aliphatic amines interfere through the formation of nitrolic acids but may be allowed for by calculation from optical density measurements at two wavelengths. Tertiary amines form very small amounts of nitrosamine but a large excess of tertiary amine can be tolerated before interference becomes serious.

Zusammenfassung

Die Reaktion mit salpetriger Säure eignet sich zur Bestimmung sekundärer Amine. Die Versuchsbedingungen wurden bei einigen Aminen untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Reaktion rasch verläuft und daß hohe und reproduzierbare Ausbeuten an Nitrosaminen erhalten werden. Die Reaktionsbedingungen brauchen nicht besonders genau eingehalten zu werden.

Die Konfiguration des Amins beeinflußt die Ausbeute an Nitrosamin und dessen UV-Spektrum, aber dieser Einfluß ist so gering, daß er vom Dimethylamin bis zum Di-n-hexylamin außer Betracht bleiben kann.

Eine spektrophotometrische Methode wird beschrieben, die sich für 0,1 bis 1,0 Millival Amin eignet. Die untere Grenze läßt sich durch Änderung der Reaktionsbedingungen bis auf 0,01 Millival herabsetzen. Eine Einzelbestimmung dauert etwa 45 Minuten, bis zu 6 Parallelbestimmungen lassen sich in 2 bis 2½ Stunden ausführen. Ohne besondere Vorsichtsmaßregeln läßt sich eine Genauigkeit von etwa 3% erzielen.

Primäre aliphatische Amine stören durch Bildung von Nitrolsäuren, aber dieser Fehler läßt sich durch Messung der optischen Dichte bei zweierlei Wellenlängen ausschalten. Tertiäre Amine bilden sehr geringe Mengen Nitrosamin. Daher ist auch ein großer Überschuß an tertiären Aminen zu tolerieren, ehe eine ernstliche Störung eintritt.

Résumé

Un moyen commode de doser les amines aliphatiques secondaires est leur réaction sur l'acide nitreux. On a étudié les conditions de la réaction pour plusieurs amines; on a montré que cette réaction est rapide et que les rende-

ments en nitrosamines sont élevés et reproductibles. Les conditions de la réaction ne sont d'ailleurs pas critiques.

La configuration de la molécule de l'amine affecte simultanément le rendement en nitrosamine et son spectre ultraviolet; cet effet est cependant assez faible pour qu'il puisse être négligé dans la série comprise entre la diméthylamine et la dihexylamine normale.

On décrit une méthode spectrophotométrique de dosage pour des quantités d'amines comprises entre 0,1 et 1,0 milliéquivalent. La limite inférieure peut d'ailleurs être abaissée à 0,01 milli-équivalent en changeant les conditions de la réaction. Une détermination isolée nécessite environ 45 mn, tandis que 6 déterminations parallèles ne durent que de 2 heures à 2 heures et demie. Il est possible d'atteindre une exactitude d'environ 3% sans prendre de précautions spéciales.

Les amines aliphatiques primaires sont gênantes car elles donnent lieu à la formation d'acides nitroliques mais il est possible d'un tenir compte en effectuant les calculs de densité optique pour deux longueurs d'onde différentes. Les amines tertiaires donnent lieu à formation de très faibles quantités de nitrosamines mais il en faut un excès considérable pour qu'elles deviennent vraiment gênantes.

References

[1] *H. C. Dowden*, Biochemic. J. **32**, 455 (1938).
[2] *E. L. Stanley*, *H. Baum* and *J. L. Gove*, Analyt. Chemistry **23**, 1779 (1951).
[3] *L. Nebbia* and *F. Guerrieri*, Chim. e ind. **35**, 896 (1953).
[4] *A. A. Smales* and *H. N. Wilson*, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 210 (1948).
[5] *F. L. English*, Analyt. Chemistry **23**, 344 (1951).
[6] *R. N. Haszeldine* and *J. Jander*, J. Chem. Soc. London **1954**, 691.
[7] *G. Kortüm*, Z. physik. Chem. **50B**, 361 (1941); Z. Elektrochem. **47**, 55 (1941).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern

Die differenzierte, zeitliche Titration von Proteinen mit n/150 Kaliumcupri-3-tellurat

Von

G. Beck

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 21. März 1955)

Das dreiwertige Kupfer besitzt in seinen stabilen Komplexen mit Perjodat und Tellurat die Fähigkeit, Proteine in ganz charakteristischer Weise oxydativ abzubauen, indem es zuerst die Cysteingruppen zu Cystin oxydiert und dann die Peptidbindungen oxydativ sprengt[1]. Wenn man die Titration in eine Reihe von Teiltitrationen auflöst, indem man z. B. 10 mg Protein in verdünnter Kalilauge sukzessiv mit je 0,2 ml einer n/150 Kaliumcupri-3-telluratlösung ($\hat{=}$ 82 μg Cu^{3+}) versetzt und jedesmal die Reaktionszeit im Photometer unter Vorschaltung von Violettfiltern mißt, so erhält man durch Verbindung der einzelnen Meßpunkte eine charakteristische Glockenkurve, die je nach der Art des Proteins eine besondere Gestalt aufweist[2]. Vermehrt man die Menge des Proteins, so treten immer mehr feinere Einzelheiten in der Kurve zu Tage, so daß man z. B. bei pathologischen Serumproteinen Abweichungen vom Normalverlauf feststellen kann. Titriert man 30 bis 40 mg Serumalbumin, so löst sich der absteigende Ast in eine Folge von zwölf charakteristischen Stufen auf, die offenbar ganz bestimmten Peptidbindungen entsprechen. Beim aufsteigenden Ast sind weniger Stufen zu beobachten, da 30 mg wahrscheinlich zu wenig sind, um sie zum Vorschein zu bringen.

Es wurde versucht, durch partielle Oxydation des Proteins und durch nachherige Chromatographie des Hydrolysats vom ausgefällten Rest Einblick in den Verlauf der Reaktion zu gewinnen. Doch waren die Resultate bis jetzt nicht eindeutig.

Deutlicher als bei dieser Kurve treten die Abbaustufen in Erscheinung beim Vergleich der mit der Stoppuhr gemessenen Reaktionszeiten, wie sie in Tabelle 1 zusammengestellt sind, mit den entsprechenden Mengen zu-

Tabelle 1

60 mg Casein			30 mg Albumin, normal			40 mg Globulin, Diabetiker		
ml n/150 Cu^{s+}	Zeit Min.	Sek.	ml n/150 Cu^{s+}	Zeit Min.	Sek.	ml n/150 Cu^{s+}	Zeit Min.	Sek.
0,2	1	27	0,2	0	19	0,2	0	29
0,4	1	32	0,4	0	36	0,4	0	39
0,6	1	56	0,6	0	44	0,6	0	52
0,8	2	04	0,8	0	48	0,8	0	52
1,0	2	18	1,0	0	52	1,0	0	54
1,2	2	30	1,2	0	56	1,2	0	56
1,4	2	40	1,4	0	59	1,4	0	59
1,6	2	48	1,6	1	03	1,6	1	05
1,8	2	51	1,8	1	05	1,8	1	10
2,0	2	50	2,0	1	12	2,0	1	09
2,2	2	51	2,2	1	15	2,2	1	18
2,4	2	53	2,4	1	23	2,4	1	16
2,6	2	56	2,6	1	29	2,6	1	25
2,8	2	59	2,8	1	33	2,8	1	32
3,0	2	59	3,0	1	45	3,0	1	42
3,2	2	59	3,2	1	48	3,2	1	43
3,4	3	00	3,4	1	59	3,4	1	56
3,6	3	00	3,6	2	07	3,6	1	58
3,8	2	57	3,8	2	16	3,8	2	11
4,0	2	57	4,0	2	27	4,0	2	16
4,2	2	53	4,2	2	36	4,2	2	30
4,4	2	53	4,4	2	45	4,4	2	39
4,6	2	51	4,6	2	57	4,6	2	43
4,8	2	50	4,8	3	07	4,8	2	48
5,0	2	43	5,0	3	14	5,0	2	48
5,2	2	40	5,2	3	16	5,2	2	55
5,4	2	40	5,4	3	25	5,4	2	55
5,6	2	40	5,6	3	19	5,6	2	53
5,8	2	38	5,8	3	20	5,8	2	53
6,0	2	30	6,0	3	27	6,0	2	47
6,2	2	30	6,2	3	23	6,2	2	50
6,4	2	30	6,4	3	21	6,4	2	52
6,6	2	19	6,6	3	26	6,6	2	49
6,8	2	15	6,8	3	25	6,8	2	46
7,0	2	13	7,0	3	24	7,0	2	39
7,2	2	07	7,2	3	20	7,2	2	40
7,4	2	05	7,4	3	17	7,4	2	35
7,6	2	04	7,6	3	11	7,6	2	34
7,8	1	59	7,8	3	16	7,8	2	29
8,0	1	54	8,0	3	09	8,0	2	29
8,2	1	48	8,2	3	05	8,2	2	21
8,4	1	48	8,4	2	59	8,4	2	20
8,6	1	43	8,6	2	52	8,6	2	15
8,8	1	41	8,8	2	53	8,8	2	15
9,0	1	41	9,0	2	45	9,0	2	07
9,2	1	36	9,2	2	42	9,2	2	07

(Fortsetzung) Tabelle 1

60 mg Casein			30 mg Albumin, normal			40 mg Globulin, Diabetiker		
ml n/150 Cu^{3+}	Zeit Min.	Sek.	ml n/150 Cu^{3+}	Zeit Min.	Sek.	ml n/150 Cu^{3+}	Zeit Min.	Sek.
9,4	1	34	9,4	2	36	9,4	2	03
9,6	1	27	9,6	2	32	9,6	2	00
9,8	1	27	9,8	2	23	9,8	1	56
10,0	1	27	10,0	2	19	10,0	1	56
10,2	1	22	10,2	2	16	10,2	1	47
10,4	1	17	10,4	2	10	10,4	1	44
10,6	1	17	10,6	2	10	10,6	1	36
10,8	1	15	10,8	2	12	10,8	1	35
11,0	1	13	11,0	2	03	11,0	1	35
11,2	1	11	11,2	2	03	11,2	1	26
11,4	1	04	11,4	1	52	11,4	1	25
11,6	1	06	11,6	1	52	11,6	1	24
11,8	1	01	11,8	1	47	11,8	1	18
			12,0	1	46	12,0	1	16
			12,2	1	45	12,2	1	13
			12,4	1	38	12,4	1	11
			12,6	1	37	12,6	1	06
			12,8	1	38	12,8	1	03
			13,0	1	32	13,0	1	02
			13,2	1	31	13,2	1	02
			13,4	1	31	13,4	1	00
			13,6	1	22	13,6	0	57
			13,8	1	21	13,8	0	57
			14,0	1	20	14,0	0	53
			14,2	1	17	14,2	0	58
			14,4	1	12	14,4	0	53
			14,6	1	12	14,6	0	49
			14,8	1	10	14,8	0	49

gesetzter ml n/150 Kaliumcupri-3-telluratlösung. Beim Casein kann man solche Stufen erkennen, wenn man mindestens 60 mg titriert, und beim Globulin treten mit 40 mg die Stufen beim aufsteigenden Ast in Erscheinung. Da für diese Menge etwa 25 ml n/150 Kaliumcupri-3-telluratlösung benötigt werden, um alle Peptidbindungen zu oxydieren, das heißt, bis die violette Biuretfarbe in Blau umgeschlagen ist, das sind 5 mal 25 = 125 Teiltitrationen, so entspricht eine Stufe etwa 300 μg Protein.

Frühere Untersuchungen ergaben, daß die Proteine von Krebskranken eine gegenüber der Normalkurve veränderte Kurve aufweisen[3]. Weitere Analysen ergaben, daß auch bei Diabetes mellitus und anderen Krankheiten Abweichungen von den Normalkurven auftreten. In der Abb. 1 sind zwei Albuminkurven von Gesunden und eine von einem Diabetiker aufgetragen. Die Albuminkurve des Diabetikers ist gegenüber der norma-

len erniedrigt, das heißt, der oxydative Abbau verläuft schneller. Aber auch die Normalkurve 2 verläuft tiefer als 1, was davon herrührt, daß hier eine Spur Blutfarbstoff sich dem Albumin infolge Hämolyse beimengte. Man kann beobachten, daß in solchen Fällen die Reaktion stets

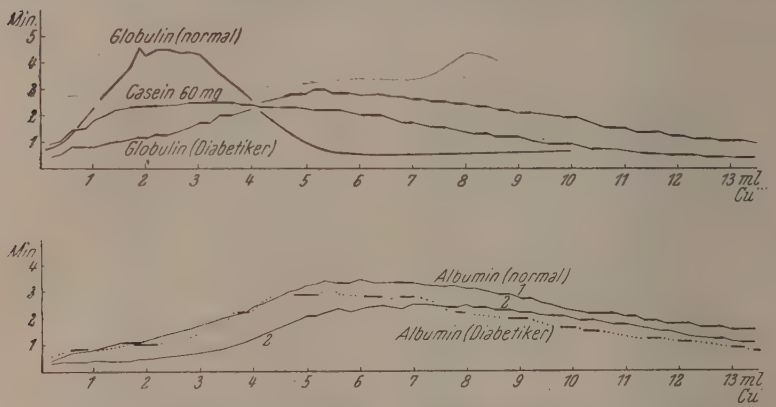


Abb. 1. Titrationskurven verschiedener Proteine mit n/150 Kaliumcupri-3-tellurat

schneller verläuft, wahrscheinlich durch Katalyse des Eisens im Hämoglobin. Aber in allen drei Fällen erkennt man eine kleine Spitze bei 5,4 bis 5,6 ml mit einer deutlichen Vorstufe, ferner kleine Spitzen bei 6 und 6,8 bis 7 ml und von 10 ml an folgt Stufe auf Stufe bei der Normalkurve 1, die bei der Kurve 2 und der des Diabetikers wegen des flacheren Verlaufes nicht so deutlich hervortreten. Dagegen ist das Absinken der Albuminkurve des Diabetikers von 5 ml an charakteristisch, während sie im Normalfall bis ca. 8 ml mehr horizontal verläuft. Das gleiche kann man auch bei den Globulinkurven beobachten.

Es ist also möglich, durch Titration mit stark verdünnten Lösungen von Kaliumcupri-3-tellurat oder perjodat feinere Einzelheiten im Bau von Proteinen festzustellen, deren Deutung allerdings erst noch aufzuklären ist.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß bei der differenzierten, zeitlichen Titration von Proteinen in genügender Menge (40 bis 60 mg) die Abbaukurve in deutlichen Stufen verläuft, die wahrscheinlich ganz bestimmten Peptidbindungen entsprechen.

Summary

It was shown that in the differential, periodic titration of proteins in sufficient amounts (40 to 60 mg) the degradation curve proceeds in distinct stages, which probably correspond to very definite peptide linkages.

Résumé

On montre que lors du titrage différentiel en fonction du temps de quantités suffisantes de protéines (40 60 mg), la branche décroissante de la courbe présente des parties distinctes qui correspondent vraisemblablement à des liaisons peptidiques bien déterminées.

Literatur

[1] *G. Beck*, Mikrochem. **38** 1, 152 (1951); **39**, 22 (1952); **40**, 258 (1953).
[2] *G. Beck*, Analyt. Chim. Acta **8**, 242 (1953).
[3] *G. Beck* und *G. Spengler*, Helv. Med. Acta **21**, 98 (1955); Rec. trav. chim. Pays-Bas, im Druck (1955).

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Osmotische Messungen mit Mikromengen hochpolymerer Stoffe

Von

E. L. Forster und **J. W. Breitenbach**

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 15. März 1955)

Zur Bestimmung von Molgewichten hochpolymerer Stoffe werden heute in der Hauptsache drei Methoden verwendet: die osmotische, Streulichtmessungen und die Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit bzw. des Sedimentationsgleichgewichtes mit der Ultrazentrifuge. Unter diesen drei Methoden hat die osmotische den großen Vorteil, daß sie keinen kostspieligen apparativen Aufwand erfordert. Es ist daher verständlich, daß die meisten Molgewichte von Hochpolymeren durch Messung des osmotischen Druckes gewonnen werden.

Um nun auch bei sehr beschränkten Substanzmengen eine osmotische Molgewichtsbestimmung zu ermöglichen, wurden die beiden Mikroosmometer geschaffen, die im folgenden kurz geschildert werden. Man kann mit ihnen osmotische Drucke mit weniger als 10 mg Substanz messen, wobei als besonders großer Vorteil beider Osmometer noch hinzukommt, daß die Substanz nach der Messung fast quantitativ zurückgewonnen werden kann.

Das Mikroosmometer 1 läßt sich aus jedem Injektionsosmometer, dessen Bauart und Verwendung in zwei Veröffentlichungen[1] beschrieben wurden, leicht herstellen. Zu diesem Zweck ist lediglich ein Verdrängungskörper aus Metall oder Glas in die Osmometerzelle zwischen die beiden Membranen einzulegen. Der Verdrängungskörper ist eine Scheibe, die in der Mitte in Richtung eines Durchmessers durchbohrt ist, so daß man durch diese Bohrung beim Füllen oder Entleeren des Osmometers eine Injektionsnadel einführen kann. Um eine Durchmischung des Zellinhaltes zu bewirken und Konzentrationsunterschiede im Inneren der Osmometerzelle zu verhindern, ist die Einlagescheibe zum größten Teil

der Länge nach durchschnitten. Aus der Abb. 1 ist dies deutlich zu ersehen.

Die Messung osmotischer Drucke mit diesem Gerät ist sehr einfach: Zunächst legt man in die kreisförmige Ausnehmung der Metallplatte (Abb. 1) eine Filterpapierscheibe, auf diese dann eine geeignete Membran und setzt dann die Osmometerzelle darauf. In die Osmometerzelle legt man nun das Verdrängungsscheibchen und sichert es gegen ein Verschieben während des weiteren Zusammenbauens des Osmometers, indem man eine Injektionsnadel durch die Kapillare in die Bohrung der Scheibe einführt. Auf den Glaszylinder kommt die zweite Membran, darauf wieder eine Filterpapierscheibe und schließlich die andere Metallplatte, die mit vier Zylinderkopfschrauben fest verschraubt wird. Die beiden Filterpapierscheiben dienen zur Schonung der Membranen und verlängern deren Haltbarkeit. Wenn man nicht große Übung im Zusammenbauen eines Osmometers hat, soll sich die Osmometerzelle während des Zusammensetzens in einer Schale unter Wasser befinden, da die Membranen durch Austrocknen schadhaft werden. Falls man osmotische Drucke in nichtwäßrigen Lösungen messen will, muß das Wasser aus der Membran durch das betreffende Lösungsmittel verdrängt werden; wenn eine direkte Verdrängung des Wassers nicht möglich ist, weil das Lösungsmittel mit Wasser nicht mischbar ist, muß man das Wasser erst mit einer Flüssigkeit verdrängen, die sowohl mit Wasser als auch dem betreffenden Lösungsmittel mischbar ist, ehe man die Osmometer in dieses bringt. Die Verdrängung erfolgt immer durch Einbringen des fertig zusammengestellten Osmometers in die betreffende Flüssigkeit und kann durch mehrmaliges Wechseln, Abspülen oder die Verwendung von Gemischen beschleunigt werden. Es genügt beispielsweise, die Osmometer unmittelbar nach dem Einspannen der Membranen in Methanol und dann nach

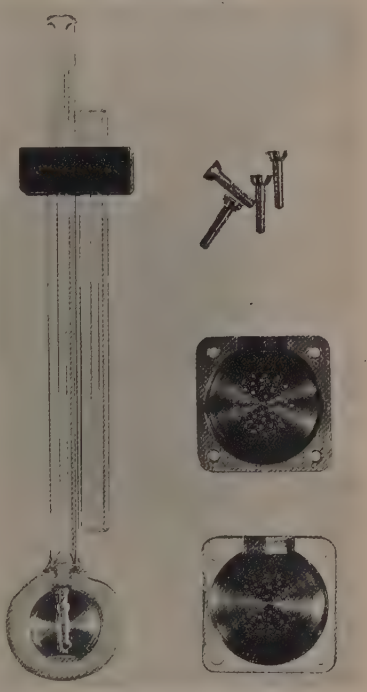


Abb. 1. Bestandteile des Mikroosmometers 1

einem Tag in ein Lösungsmittel, wie Benzol oder Toluol, zu bringen. Nach einem weiteren Tag kann man dann in diesem Lösungsmittel die osmotischen Messungen beginnen. Um einen Eindruck von der Durchlässigkeit und damit der Brauchbarkeit der verwendeten Membranen zu gewinnen, ist es vorteilhaft, vor einer größeren Anzahl osmotischer Messungen eine Permeabilitätsmessung auszuführen. Dazu wird das Osmometer mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt und in ein Gefäß mit der gleichen Flüssigkeit eingesetzt. Nach dem Temperaturausgleich wird — je nach der Durchlässigkeit der Membran — in Abständen von einigen Minuten oder einer Stunde der Stand des Meniskus in der Kapillare abgelesen. Aus diesen Messungen wird die Permeabilitätszahl nach der Beziehung

$$P = \frac{f}{F} \frac{\ln h_o/h_t}{t}$$

berechnet. In dieser Formel bedeuten: f den Kapillarquerschnitt, F die wirksame Membranfläche, h_o und h_t die Steighöhen zu Beginn des Versuches bzw. zur Zeit t. Die P-Werte für neue Ultracellafilter „Fein" liegen in Benzol bei rund $10^{-3}\ h^{-1}$ und sind für Ultracellafilter „Feinst" 20mal kleiner. Unverhältnismäßig große Durchlässigkeit läßt auf undichte Stellen im Osmometer schließen; bei zu geringer Durchlässigkeit sind die Membranen wegen der langen Einstelldauer ebenfalls unverwendbar.

Arbeitet man bei Zimmertemperatur oder wenig darüber, so kann man mit einer Osmometermembran monatelang messen, ehe ihre Durchlässigkeit so sehr absinkt, daß man sie durch eine neue ersetzen muß. Messungen bei höherer Temperatur (etwa 70° C) erfordern ein häufigeres Wechseln der Membranen.

Für eine Molgewichtsbestimmung mit diesem Osmometer genügen etwa 10 mg Substanz, die in ungefähr 2 ml zu lösen sind. Die Konzentration der Lösung richtet sich nach dem Molekulargewicht des hochpolymeren Stoffes: je höher dieses ist, desto konzentriertere Lösungen müssen verwendet werden. Vor Beginn der osmotischen Messung wird die Zelle zwei- oder dreimal mit der zu messenden Lösung ausgespült. Das Füllen und Entleeren geschieht unmittelbar durch die Meßkapillare mit Hilfe einer Injektionsspritze. Die Spüllösung kann zur weiteren Untersuchung des hochpolymeren Stoffes verwendet werden, wenn das Osmometer vor dem Füllen nur reines Lösungsmittel enthalten hat. Auch nach Beendigung der Messung kann man die Lösung aus der Osmometerzelle mit der Injektionsspritze entfernen, so daß man durch Messung kaum an Substanz verliert.

Beim endgültigen Füllen der Zelle wird, wenn möglich, die zu erwartende Steighöhe ungefähr eingestellt, was mit der Injektionsspritze sehr bequem gelingt, da man leicht Lösung aus der Kapillare entnehmen

oder zusetzen kann. Dadurch wird die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes wesentlich abgekürzt. Die Durchsichtigkeit der gläsernen Osmometerzelle erlaubt es, eventuell beim Füllen eingeschlossene Luftbläschen festzustellen, wobei man besonders auf die untere Öffnung der Bohrung in der Einlagescheibe achten muß. Luftblasen müssen selbstverständlich entfernt werden, was mit der Injektionsnadel leicht möglich ist.

Da man das Entleeren, Spülen und Füllen in einem Gefäß vornehmen kann, das sich während dieser Operationen schon im Thermostaten befindet, und man auch die Lösung durch Einhängen in den Thermostaten auf dessen Temperatur bringen kann, ist schon nach 1 bis 2 Minuten die Temperaturkonstanz im Osmometer erreicht und die erste Ablesung wird — am besten mit einem Kathetometer — ausgeführt.

Die Höhe des Kapillarmeniskus unmittelbar nach dem Füllen ist für die spätere Berechnung der Konzentrationskorrektur von Bedeutung. Die Vergleichskapillare mit völlig gleichem Innendurchmesser wie die Meßkapillare macht eine Bestimmung der Kapillarascension überflüssig, sofern man sich vorher vergewissert hat, daß die Oberflächenspannung der Lösung und des reinen Lösungsmittels nicht wesentlich voneinander verschieden sind. Besonders bei wäßrigen Lösungen ist hier Vorsicht geboten.

Nach wenigen Stunden stellt sich das Gleichgewicht ein. Man kann auch die Gleichgewichtseinstellung aus entgegengesetzter Richtung abwarten und die Übereinstimmung der beiden Werte überprüfen. Um eventuelle Diffusion zu bemerken, beobachtet man die Konstanz des Gleichgewichtswertes während einiger Stunden (z. B. über Nacht).

Zur Auswertung der Meßergebnisse muß man die Konzentration der Polymerlösung bei Erreichen des osmotischen Gleichgewichtes kennen. Diese wird von der Konzentration der Ausgangslösung um so stärker verschieden sein, je weiter der Gleichgewichtsstand des Meniskus von seiner Ausgangsstellung unmittelbar nach dem Füllen entfernt ist. Bei genaueren Messungen muß dieser Unterschied berücksichtigt werden. Wenn man bedenkt, daß die Menge des ins Osmometer eingebrachten Polymeren konstant bleibt und sich nur die Flüssigkeitsmenge ändert, ist diese Konzentrationskorrektur bei Kenntnis des Osmometer- und Kapillarvolumens leicht berechenbar. Sie beträgt

$$\Delta c = -\Delta h \cdot c / \left(\frac{v_o}{f} + h_E \right).$$

Dabei bedeuten h_E die Kapillarhöhe im Gleichgewicht, Δh den Unterschied der Kapillarhöhen am Ende und unmittelbar nach dem Füllen des Osmometers, v_o das Volumen der Osmometerzelle bis zu einer bestimmten Marke der Kapillare (vermindert um das Volumen des Ver-

drängungsscheibchens), f den Querschnitt der Kapillare. Wenn man häufig osmotische Messungen ausführt, lohnt sich die Verwendung eines Nomogramms für diese Berechnung (Abb. 2). Man braucht hier nur die Nummer des Osmometers (Skala 1) mit h_o (Skala 2) zu verbinden und

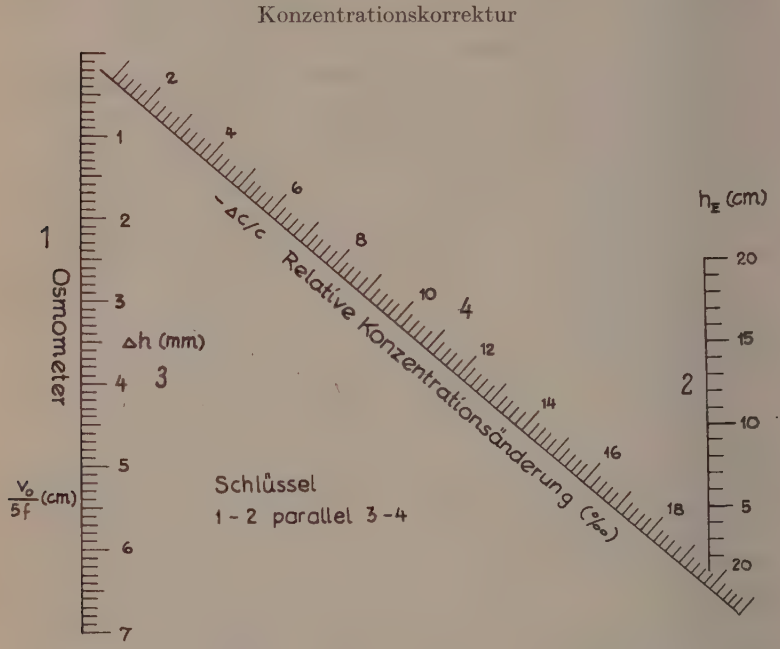


Abb. 2. Nomogramm zur Ermittlung der Konzentrationskorrektur

parallel dazu von Δh (Skala 3) zu Skala 4 zu gehen, wo man $\Delta c/c$ findet. Das Nomogramm ist sehr einfach zu zeichnen, da es aus regelmäßig geteilten Leitern besteht.

Bei genauen Messungen muß man auch den Dichteunterschied zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel berücksichtigen. Man berechnet den osmotischen Druck nach der Formel

$$\pi = h\varrho_o + H\,(\varrho - \varrho_o),$$

wobei h die Gleichgewichtssteighöhe, H die Höhe des Kapillarmeniskus über dem Mittelpunkt der Membran bei Erreichen des Gleichgewichtes und ϱ und ϱ_o die Dichte der Lösung bzw. des reinen Lösungsmittels bezeichnen.

Man mißt die osmotischen Drucke bei mehreren Konzentrationen.

Trägt man nun die Werte des reduzierten osmotischen Druckes (π/c)

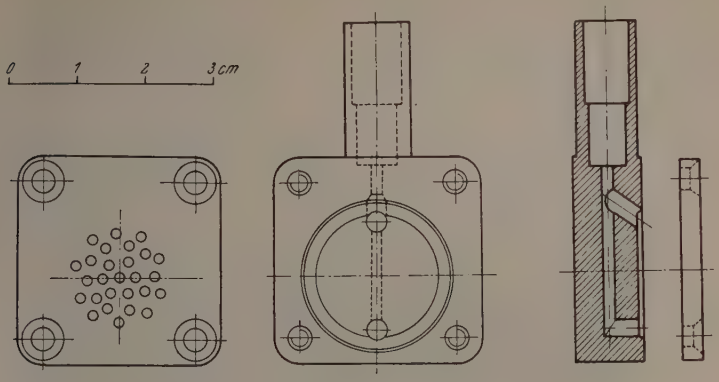


Abb. 3a

in einem Diagramm gegen die dazugehörigen Konzentrationen auf, so kann man durch die Meßpunkte eine glatte Kurve legen, deren Schnittpunkt mit der Ordinate ($= \lim \pi/c$) die Errechnung des Molgewichtes nach $M = RT/\lim \pi/c$ gestattet. Mißt man den osmotischen Druck in g/cm² und die Konzentration in g/l, dann ist für eine Temperatur von 25° C für $RT = 25{,}28 \cdot 10^3$ zu setzen.

Während das Zellvolumen des eben geschilderten Osmometers etwa 0,6 ml beträgt, kann man mit dem Mikroosmometer 2 noch geringere Substanzmengen osmotisch messen, da es ein Zellvolumen von nur 0,15 ml besitzt. Das Osmometer besteht aus zwei Metallteilen, zwischen denen eine Membran und eine Filterpapierscheibe festgehalten werden. Der genauere Bau des Osmometers geht aus der Abb. 3

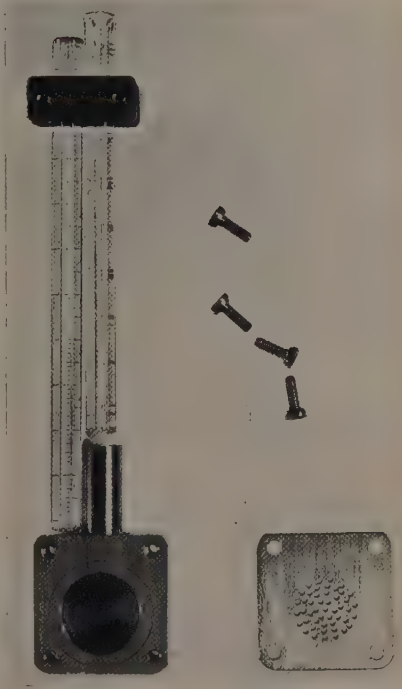


Abb. 3b. Mikroosmometer 2

hervor. Obwohl das Zellvolumen derart gering ist, ist die wirksame Membranfläche doch relativ groß, so daß die Einstellung des Gleichgewichtes nicht wesentlich länger als bei dem zuerst geschilderten modifizierten Injektionsosmometer mit zwei Membranen dauert. Die Handhabung dieses Gerätes ist ähnlich wie bei dem zuerst beschriebenen Mikroosmometer 1.

Die Kapillare kann man entweder mit einem Schliff versehen, so daß sie aus dem Metallkörper des Osmometers entfernt werden kann, oder — was uns vorteilhafter erschien — mit einem geeigneten Kitt (etwa Zinkoxyd mit Wasserglas) dauernd mit dem Metallteil vereinigen.

Für eine Messung mit diesem Osmometer genügen für einen Stoff vom Molgewicht 100.000 bis 200.000 weniger als 5 mg für die konzentrierteste Lösung, die auch bei diesem Osmometer fast vollständig nach der Messung wiedergewonnen werden kann, so daß man das Molgewicht ohne Substanzverluste bestimmen kann. Um beim Füllen eventuell eingeschlossene Luftbläschen zu entfernen, füllt man das Osmometer bis zum oberen Drittel der Kapillare, saugt dann durch Aufziehen des Kolbens der Injektionsspritze einen Teil der Lösung in die Injektionsspritze zurück, so daß das Kapillarniveau gerade noch im sichtbaren Teil der Kapillare bleibt und drückt dann ganz kurz kräftig auf den Kolben der Spritze; dadurch werden Luftblasen aus dem Osmometer in die Kapillare gerissen und können dort aufsteigen.

Gerade bei dem eben geschilderten Mikroosmometer ist die Berücksichtigung der Konzentrationskorrektur für die Auswertung der Messung wesentlich, da eine geringe Verschiebung des Kapillarmeniskus schon eine recht beachtliche Änderung der Konzentration bewirkt, da das Zellvolumen derart gering ist. Eine Verschiebung des Kapillarniveaus von nur 2 mm bewirkt schon eine Konzentrationsänderung von etwa 1%. Kennt man die zu erwartende Steighöhe ungefähr, dann kann man schon am Beginn der Messung diese Steighöhe einstellen, so daß die Konzentrationskorrektur dann vernachlässigt werden kann.

Zum Schluß möchten wir die Vorzüge der beiden Mikroosmometer kurz zusammenfassen:

1. Es genügen 10 bzw. 5 mg eines hochpolymeren Stoffes zur Bestimmung des osmotischen Druckes, die nach der Messung wieder fast vollständig zurückgewonnen werden können.

2. Obwohl die Menge des zur Messung erforderlichen makromolekularen Stoffes so gering ist, ist die Handhabung des Osmometers nicht schwieriger als die der üblichen Osmometer für größere Substanzmengen und erfordert keine zusätzlichen Apparaturen. Die beiden Osmometer sind leicht zu füllen und das gewünschte Kapillarniveau läßt sich bequem einstellen.

3. Die einfache Bauart ermöglicht eine billige Herstellung der Osmometer und bewirkt, daß die Osmometer gegen Störungen kaum anfällig sind (da keine Schliffe, Hähne, Füllrohre usw.).

4. Die Osmometer haben ein weites Anwendungsgebiet, denn Lösung und Lösungsmittel kommen nicht mit Schmiermitteln in Berührung, die selbst bei einer ganz geringen Löslichkeit osmotische Messungen stark verfälschen würden; andererseits genügen Mikromengen hochpolymerer Substanz zur Messung.

5. Die Osmometer sind gegen Temperaturschwankungen relativ unempfindlich, so daß ein einfacher Thermostat mit einer Temperaturschwankung bis zu 0,1° C zur Messung genügt.

6. Die Geschwindigkeit und Genauigkeit der Messung ist ebenso groß wie bei den üblichen statischen Osmometern für größere Substanzmengen; die Einstellung des Gleichgewichtes läßt sich durch Einstellung der zu erwartenden Steighöhe wesentlich verkürzen.

Zusammenfassung

Es werden zwei Mikroosmometer beschrieben, die ein Zellvolumen von 0,6 bzw. 0,15 ml haben, so daß man mit ihnen mit weniger als 10 bzw. 5 mg einer hochmolekularen Substanz noch genaue osmotische Messungen zur Bestimmung des Molgewichtes ausführen kann.

Die Substanz kann nach der Messung fast zur Gänze aus den Osmometern zurückgewonnen werden, so daß die Molgewichtsbestimmung fast ohne Substanzverluste möglich ist. Die Handhabung der Osmometer ist sehr einfach und erfordert keinerlei komplizierte oder kostspielige Apparaturen. Zur Füllung wird eine Injektionsspritze mit entsprechend langer Injektionsnadel verwendet, mit der sich die zu erwartende Steighöhe leicht einstellen läßt, was die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes wesentlich abkürzt. Da die beiden Osmometer ohne Schliffe und Hähne arbeiten, sind sie wenig anfällig gegen Störungen und können für eine große Anzahl von Lösungsmitteln verwendet werden. Die Geschwindigkeit und Genauigkeit der Messungen sind ebenso groß wie bei den üblichen statischen Osmometern für größere Substanzmengen.

Summary

A description is given of two microosmometers, with a cell volume of 0.6 and 0.15 ml respectively. With these it is possible to conduct accurate osmotic measurements for the determination of the molecular weight from 10 or 5 mg of a high molecular substance.

After the measurement, the material can be recovered almost completely from the osmometers so that the molecular weight determination can be made without significant loss of material. The manipulation of the osmometers is very simple and requires no complicated or expensive apparatus. An injection syringe with an injection needle of proper length is used for filling.

The expected elevation can be easily adjusted with this and the time required for reaching equilibrium is thus greatly shortened. Since the two osmometers operate without ground joints or stopcocks, they are not very susceptible to disturbances and can be employed for a wide variety of solvents. The speed and accuracy of the measurements are just as great as those of the usual static osmometers designed for larger quantities of test materials.

Résumé

On décrit deux microosmomètres dont les cellules ont respectivement des volumes de 0,6 et 0,15 ml de sorte qu'il est possible de déterminer le poids moléculaire de substances à poids moléculaire élevé par des mesures osmotiques suffisamment précises sur des quantités inférieures soit à 10 mg soit à 5 mg.

Après la mesure il est possible de récupérer dans les osmomètres la presque totalité de la substance, de sorte qu'on peut effectuer la détermination de la masse moléculaire avec une perte de substance quasi nulle. La manipulation de l'osmomètre est très simple et ne nécessite aucun appareillage compliqué ou coûteux. Le remplissage est effectué à l'aide d'une seringue à aiguille appropriée ce qui permet de régler facilement la hauteur de la colonne liquide à la valeur attendue en réduisant ainsi considérablement le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre.

L'absence de rodages et de robinets dans les deux osmomètres les rend peu sensibles aux perturbations et permet de les employer avec de nombreux solvants. La rapidité et l'exactitude des mesures sont comparables à celles que l'on obtient avec les osmomètres statiques de modèles courants pour de plus grandes quantités de substances.

Diskussion

N. N.: Welche Stoffe haben Sie mit diesen Osmometern gemessen?

H. *E. L. Forster:* Wir haben hauptsächlich Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polythene und Poly-p-Chlorstyrol gemessen.

N. N.: Bis zu welchen Molgewichten kann man mit den Osmometern messen?

H. *E. L. Forster:* Man kann bis etwa 500.000 das Molgewicht osmotisch bestimmen. Es werden häufig auch Molgewichte über 1,000.000 osmotisch gemessen, doch ist die Genauigkeit derartig hoher Molgewichte schon sehr zweifelhaft, vor allem wegen der Unsicherheit der Extrapolation.

H. *F. Ehrenberger* (Frankfurt/Main): Ist es Ihnen gelungen, auch Molgewichte unter 10.000 zu bestimmen?

H. *E. L. Forster:* Nein. Mit den von uns verwendeten Membranen ist das nicht möglich, weil bei statischen Osmometern, bei denen die Gleichgewichtseinstellung relativ lange dauert, das Polymere stark durch die Membran diffundieren würde.

H. *F. Ehrenberger:* Gibt es Membranen, mit denen man Molgewichte unter 10.000 bestimmen kann? Es ist nämlich so, daß in der Molgewichtsbestimmung zwischen 2000 und 10.000 eine Lücke ist.

H. *E. L. Forster:* Mit dem Osmometer von *Owens-Hepp* soll es möglich sein, Molgewichte bis herunter zu 300 bestimmen zu können. Es wurde damit z. B. das Molgewicht einer Sucrose gemessen. Es handelt sich dabei aber nicht um ein statisches Osmometer.

H. *F. Ehrenberger:* Ich habe noch eine weitere Frage: Was ist mit Substanzen, die sich nur in der Hitze lösen?

H. *E. L. Forster:* Für solche Stoffe können Sie an der Injektionsspritze eine einfache elektrische Heizung anbringen. Wir haben auf diese Weise Polythene bei 70° gemessen. Schon vor dem Füllen bringt man die Lösung des Polythens und die Küvette mit dem Osmometer in den Thermostaten und heizt die Injektionsspritze ebenfalls auf 70° auf. Dadurch ist ein Ausfällen des Polymeren während des Füllens nicht zu befürchten.

N. N.: Ist dieses Osmometer zu kaufen?

H. *E. L. Forster:* Ja, Sie können dieses Osmometer von der Firma Gamsjäger, Wien, VIII., Hamerlingplatz 5, anfertigen lassen.

N. N.: Läßt sich der osmotische Druck schneller bestimmen, wenn man mit derartigen Mikroquantitäten arbeitet?

H. *E. L. Forster:* Nein, die Geschwindigkeit ist die gleiche wie mit den üblichen statischen Osmometern.

H. *J. W. Breitenbach:* Neuerdings wurden von *Hookway* und *Townsend* vollsynthetische Membranen auf Polyvinylalkoholbasis entwickelt, die nach Angabe der Autoren tatsächlich die osmotische Bestimmung sehr niedriger Molgewichte gestatten. Mit diesen Membranen besteht sogar die Gefahr, daß die Molgewichte hochpolymerer Substanzen durch ganz geringe Beimengungen niedermolekularer Stoffe beträchtlich verfälscht werden.

Literatur

[1] *I. W. Breitenbach* und *E. L. Forster*, Österr. Chem.-Ztg. **54**, 346 (1953); Österr. Chem.-Ztg. **56**, 93 (1955)

Aus dem Forschungslaboratorium der Heilmittelwerke G.m.b.H., Wien

Beitrag zur Frage der Gitterkräfte organischer Moleküle

Schmelzpunktslage, molare Schmelzwärme, Schmelzentropie uud Raumbau organischer Verbindungen

Von

J. Pirsch

Mit 4 Abbildungen

(Eingelangt am 13. Mai 1955)

Systematische Untersuchungen sowie Vergleiche vom Gesichtspunkt der klassischen Stereochemie aus führten bereits 1937 zum abschließenden Ergebnis[1], daß die Form der Raumerfüllung organischer Moleküle für die Größe der molaren Schmelzwärme von entscheidendem Einfluß ist. Die organischen Verbindungen lassen sich der Größe ihrer molaren Schmelzwärme nach entsprechend ihrer Schmelzpunktslage gut in drei große Raumtypen aufteilen, wie dies die nachstehende Abb. 1 erkennen läßt.

So zeigen, raumchemisch gut begründet, organische Verbindungen von kugeligem Raumbau besonders kleine Schmelzentropiewerte bzw. geringe molare Schmelzwärmen. Dabei sind die Natur und Anzahl der am Molekülaufbau beteiligten Skelettatome ganz belanglos, entscheidend ist jedoch die sphärische Atomgruppierung im Molekül für das Auftreten sehr kleiner Werte der molaren Schmelzwärme. Als praktische Nutzanwendung war und ist dadurch das zielsichere Aufsuchen von Lösungsmitteln mit überaus hohen Molardepressionen[2] gegeben.

Aber auch in anderer Hinsicht verdienen Verbindungen von sphärischem Raumbau besonderes Interesse. Bei den sehr kleinen Werten der molaren Schmelzwärme, die sphärisch gebaute Verbindungen in der Regel zeigen, ist die Annahme sehr naheliegend, daß im Schmelzpunktsbereich selbst keine polymorphen Umwandlungen vor sich gehen, mithin keine Umwandlungswärme additiv die eigentliche Schmelzwärme fälsch-

lich erhöht. Weiters weisen die auffallend kleinen molaren Schmelzwärmen, aber noch treffender die überaus geringen Schmelzentropiewerte geradezu zwingend darauf hin, daß zumindest knapp oberhalb des Schmelzpunktes in der flüssigen Phase der kybotaktische Zustand erhalten bleibt

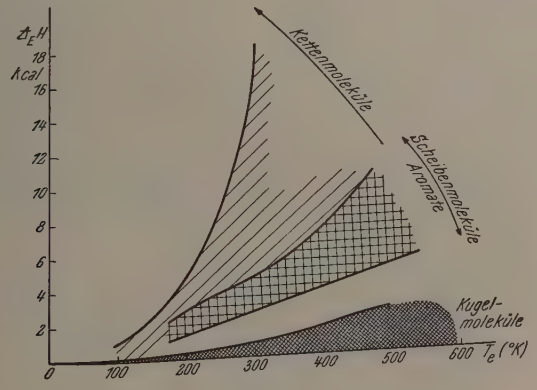


Abb. 1

oder mit anderen Worten, daß knapp oberhalb des Schmelzpunktes in der flüssigen Phase fast dieselbe Lageordnung der Molekeln wie im Kristallgitter knapp unterhalb des Gefrierpunktes bestehen bleibt.

Erst unter diesen gegebenen Voraussetzungen kann eine gesetzmäßige Beziehung zwischen der Schmelzpunktslage und der molaren Schmelzwärme — wenn überhaupt — erwartet werden. Diese gesetzmäßige Relation ist nun tatsächlich gegeben und will ich diese als „Koordinierungsregel der Beziehung Schmelzpunktslage — molare Schmelzwärme" bezeichnen. Sie lautet, daß jede Körperklasse, durch ihre Raumform charakterisiert, bei den sphärisch gebauten Molekülen acyklisch, cyklisch je nach der Anzahl der Ringe unterteilt, eine lineare Abhängigkeit der molaren Schmelzwärme $\Delta_E H$ von der Schmelzpunktslage T_e aufweist, oder anders ausgedrückt, daß jede Molekülraumform durch eine bestimmte Schmelzwärme-Schmelzpunkts-Gerade charakterisiert ist. Es besteht die Beziehung:

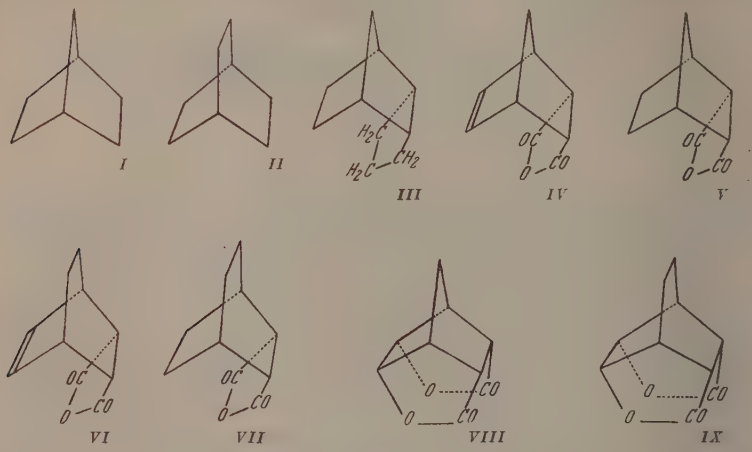
$$\Delta_E H = k\,(T_e - a) \text{ oder } T_e = \frac{\Delta_E H}{k} + a,$$

wobei k und a charakteristische Konstanten für jede Raumformtype darstellen. Lage und Neigung der Schmelzwärme-Schmelzpunkts-Geraden für die einzelnen Raumtypen verraten in vergleichender Überschau ein harmonisches Prinzip, wofür vielleicht später eine wohlbegründete physikalische Deutung gefunden werden kann.

So sind sphärisch gebaute Verbindungen vom Typus (2,1,2)-Heptan(I) mit Einschluß der Camphergruppe sowie vom Typus (2,2,2)-Octan(II), — ausgenommen die Kohlenwasserstoffe — durch die Konstanten $k = 8{,}1$ und $a = 260$ gekennzeichnet, die Abkömmlinge des α-Dicyklopentadiens (III) durch die Werte $k = 7{,}7$ und $a = 282$.

Eine Erhöhung der Ringanzahl[3] in sphärisch gebauten organischen Molekeln bewirkt also eine beachtliche Senkung der molaren Schmelzwärme bzw. Schmelzentropie bei gleicher Schmelzpunktslage.

Höchst bemerkenswert sind die weiteren Untersuchungsergebnisse[4], daß Brückenringverbindungen hydrierter Phthalsäureanhydride (IV bis VII), die, raumchemisch betrachtet, der Körperklasse der α-Dicyklopentadien-Derivaten gleichzustellen sind, ebenfalls wie diese hinsichtlich



ihrer Schmelzpunkts-Schmelzwärme-Beziehung in die gleiche Gerade fallen. Es bewirkt also eine Änderung der elektrischen Ladung und ihrer Verteilung in Molekül, die zweifellos beim Austausch von Ringgruppen, wie im vorliegenden Fall: Propylen-Brücke gegen Dicarbonsäureanhydrid-Brücke, unter Wahrung der gesetzmäßigen Beziehung *nur* eine Verschiebung der Werte der molaren Schmelzwärme und der Schmelzpunktslage auf der für eine bestimmte Raumtype (sphärisch mit der gleichen Ringanzahl) charakteristischen Schmelzpunkts-Schmelzwärme-Geraden. Ein betont ausgeprägter Dipolcharakter, wie etwa bei Dicarbonsäureanhydriden mit dem Dipolmoment $\mu \cdot 10^{-18}$ um 4,5 herum, stört also die gesetzmäßige Beziehung der molaren Schmelzwärme zur Schmelzpunktslage nicht.

Eine sehr schöne Bestätigung für die bis nun ermittelten raumchemischen Einflüsse auf die Größe der molaren Schmelzwärme konnte in jüngster Zeit bei den beiden Dilactonverbindungen der 4,5-Dihydroxy-3,6-endomethylen- bzw. 4,5-Dihydroxy-3,6-endoäthylen-hexahydrophthalsäure (VIII und IX)[3] erbracht werden. Diese Verbindungen enthalten 5 Ringe unter Wahrung des sphärischen Raumbaues; der erhöhten Ringanzahl nach liegt die molare Schmelzwärme-Schmelzpunkts-Gerade ($k = 7{,}16$, $a = 334$) in Anbetracht der starken Rechtsverschiebung noch tiefer als die Gerade für den sphärisch gebauten Raumtypus mit 4 Ringen. Bei diesen Dilactonen sind nur durch die Massierung von zwei stark polaren Gruppen im Molekül die Schmelzpunktslagen sowie die Werte der molaren Schmelzwärme wesentlich erhöht, wobei aber die Entropiewerte trotzdem sehr klein bleiben.

Aus der Gruppe der Scheibenmoleküle geben die Dihalogenbenzole[5] die Schmelzwärme-Schmelzpunkts-Beziehung besonders gut wieder. Bei den p-Dihalogenbenzolen beträgt bei $k = 14{,}8$ und $a = 38$ die Streuung

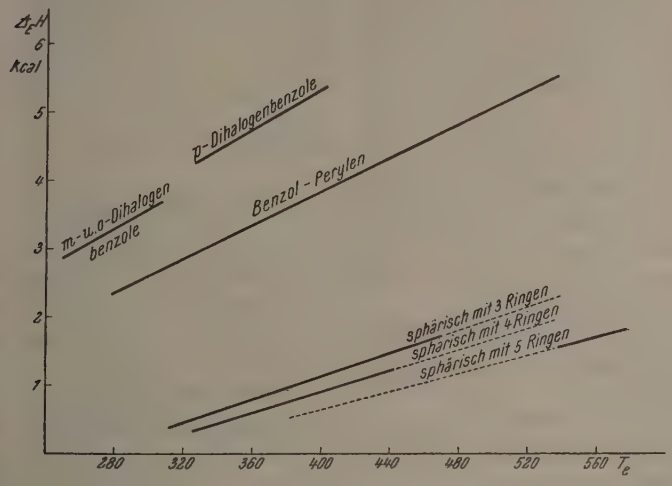


Abb. 2

der Werte im Grenzfall 2,8%, bei m- und o-Dihalogenbenzolen mit den Konstanten $k = 14{,}3$ und $a = 48$ zeigt die Streuung ein Maximum von 6,8%. Nach *A. Eucken*[6] erfolgt bei Aromaten der totale Schmelzprozeß in einer Stufe, zumindest sind bei reinen Aromaten Umwandlungspunkte unterhalb des Schmelzpunktes nicht zu beobachten.

Bezeichnend ist, soweit planvolle Untersuchungen bisher vorliegen,

Tabelle 1

	M	T_e(°K)	E_g gef.	$\Delta_E H$ aus E_g ermittelt	$\Delta_E H$ ber. nach $k(T_e\text{-}a)$	S_e	$\frac{100\,E_g}{M}$
Sphärisch mit 3 Ringen:							
Campherchinon	166,2	472	45,7	1,61	1,71	3,41	27,5
Campher	152,2	451	40,0	1,54	1,54	3,42	26,3
2,5-endo-Äthylencyklohexanon	124,2	451	32,9	1,54	1,54	3,42	26,3
2,6-Dichlorcamphan	207,1	447	56,2	1,47	1,51	3,29	27,1
2,6-Dibromcamphan	296,1	443	80,9	1,44	1,47	3,25	27,3
Bornylamin	153,3	437	40,6	1,44	1,43	3,29	26,5
1,4-endo-Azocyklohexan	110,2	414	32,2	1,17	1,24	2,82	29,2
Isobornylbromid	217,1	409	58,7	1,23	1,20	3,01	27,0
Bornylchlorid	172,7	404	46,5	1,20	1,16	2,97	26,9
endo-Methylendehydropiperidazin	96,1	373	29,4	0,90	0,91	2,42	30,5
Norcampher	110,1	366	36,6	0,82	0,85	2,24	33,2
Bornylbromid	217,1	363	67,4	0,83	0,83	2,31	31,0
Camphenilon	138,2	312	64,0	0,42	0,42	1,35	46,3
Sphärisch mit 4 Ringen:							
α-Dicyklopentadiendioxyd	164,2	462	53,4	1,31	1,39	2,82	32,5
cis-Endoäthylenhexahydrophthalsäureanhydrid	180,2	460	51.2	1,47	1,37	3,21	28,5
α-cis-3,6-Endomethylenhexahydrophthalsäureanhydrid	166,2	441	53,7	1,19	1,23	2,71	32,4
α-cis-3,6-Endomethylen-Δ^4-tetrahydrophthalsäureanhydrid	164,2	438	53,5	1,17	1,20	2,67	32,6
α-cis-3,6-Endoäthylen-Δ^4-tetrahydrophthalsäureanhydrid	178,2	420	58,6	1,07	1,07	2,54	32,9
Tetrahydro-α-dicyklopentadien-on-(3)	150,2	374	52,5	0,79	0,71	2,11	34,9
Dihydro α-dicyklopentadienmonoxyd	150,2	273	56,9	0,72	0,70	1,96	37,9
α Dicyklopentadienmonoxyd	148,2	354	66,9	0,55	0,55	1,56	45,1
Dihydro-α-dicyklopentadienon-(3)	148,2	326	92,0	0,34	0,34	1,04	62,1
Sphärisch mit 5 Ringen:							
Dilacton der 4,5-Dihydroxy-3,6-endoäthylen-hexahydrophthalsäure	194,2	578	71,9	1,79	1,82	3,10	37,0
Dilacton der 4,5-Dihydroxy-3,6-endomethylen-hexahydrophthalsäure	180,2	539	66,8	1,56	1,54	2,89	37,1

(Fortsetzung)

Tabelle 1.

	M	T_e(°K)	E_g aus $\Delta_E H$ ermittelt	$\Delta_E H$ gef.	$\Delta_E H$ ber. nach $k(T_e - a)$	S_e	$\frac{100\,E_g}{M}$
p-Dihalogenbenzole:							
p-Dijodbenzol	329,9	402	19,8	5,34	5,40	13,28	6,0
p-Bromjodbenzol	282,9	363	15,8	4,70	4,82	12,95	5,6
p-Dibrombenzol	235,9	358	12,4	4,86	4,75	13,58	5,2
p-Chlorbrombenzol	191,5	338	9,7	4,49	4,45	13,28	5,1
p-Dichlorbenzol	147,0	326	7,1	4,39	4,27	13,46	4,8
m- und o-Dihalogenbenzole:							
m-Dijodbenzol	329,9	307	16,3	3,80	3,70	12,38	4,9
o-Dijodbenzol	329,9	298	17,2	3,36	3,57	11,27	5,2
o-Bromjodbenzol	182,9	275	12,3	3,46	3,24	12,58	4,3
o-Dibrombenzol	235,9	275	11,7	3,02	3,24	10,98	4,9
m-Dibrombenzol	235,9	266	10,5	3,16	3,12	11,88	4,5
m-Bromjodbenzol	282,9	264	13,6	2,88	3,08	10,91	4,8
o-Chlorbrombenzol	191,5	260	8,7	2,95	3,03	11,32	4,6
o-Dichlorbenzol	147,0	256	6,2	3,09	2,97	12,07	4,2
m-Chlorbrombenzol	191,5	252	8,2	2,93	2,92	11,65	4,3
m-Dichlorbenzol	147,0	249	6,0	3,02	2,87	12,13	4,1

daß die molare Schmelzentropie $S_e = \frac{\Delta_E H}{T_e} = k\left(1 - \frac{a}{T_e}\right)$ bei organischen Verbindungen als vielatomigen Gebilden mit dem Schmelzpunkt ansteigt und bei sphärisch gebauten Molekülen dem Schmelzentropiewert der Edelgase zustrebt. Im Vergleich dazu zeigen die Edelgase sowie die Alkalimetalle[7] konstante Entropiewerte (3,4 bzw. 1,7); letztere weisen also keinen Temperaturgang auf.

Ebenso bemerkenswert ist die auf das Molekulargewicht 100 „reduzierte Molardepression" $\frac{100\,E_g}{M}$ (M = Molgewicht des Lösungsmittels), die bei kugelig gebauten Molekeln bei ansteigender Schmelzpunktslage in fallender Tendenz je nach der Ringanzahl einen konstanten Wert in einem breiten Geltungsbereich annimmt, während bei anderen Raumtypen, wie etwa bei Scheibenmolekeln (Aromaten) die „reduzierte Molardepression" mit der Schmelzpunktslage stetig ansteigt.

Die so festgelegte Gesetzmäßigkeit der Schmelzwärme-Schmelzpunktslage-Beziehung, bedingt durch die Ausschaltung störender Faktoren, erleichtert ganz wesentlich, Abweichungen, größere Anomalien, die oft die Regel bilden, aufzuklären. Im besonderen ist man erst jetzt in der Lage, den etwaigen Anteil der polymorphen Umwandlungswärme im Schmelzpunktsbereich wertmäßig festzustellen.

Bei den kugelig gebauten Molekeln* mit mehreren Ringen sind jedoch krasse Anomalien infolge regelwidrig hoher molarer Schmelzwärmen verhältnismäßig selten anzutreffen. Wie etwa bei sphärisch gebauten Molekeln mit 4 Ringen konnten bisher erst vier Verbindungen ermittelt werden,

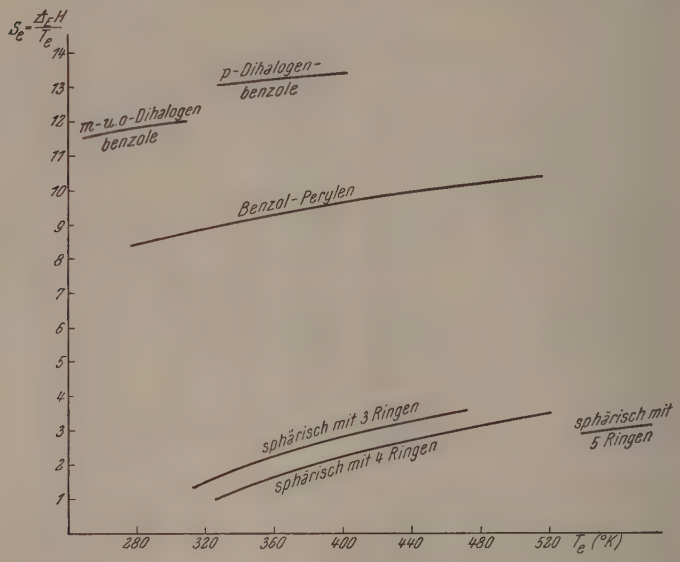


Abb. 3

deren molare Schmelzwärmen 3- bis 11,5mal höher sind, als dies unter Bedachtnahme einer kritischen Bewertung des Molekülbegriffes auch für den kristallinen Zustand zu erwarten war. Es liegen hier polymorphe Umwandlungen im Schmelzpunkt selbst von beträchtlicher Wärmetönung vor.

* Den Molekülmodellen nach *G. Briegleb* entsprechend ist bei den monocyklischen Verbindungen Cyklopentan und Cyklohexan die Molekülform auch in der dritten Raumrichtung beachtlich stark entwickelt. Damit in Einklang stehend sind die Schmelzentropien dieser Kohlenwasserstoffe überaus gering (0,804 bzw. 2,245). Doch machen sich in besonderem Ausmaß ganz allgemein bei organischen Verbindungen mit weniger als ca. 8 Skelettatomen bereits geringe konstitutive Veränderungen, die die Symmetrie stören, schon so stark geltend, daß bei den dadurch bedingten tiefen Schmelzpunktslagen die Neigung zur Übermolekülbildung sowie andere Ursachen für das Auftreten von polymorphen Umwandlungen im Schmelzpunktsbereich vorherrschend sind. Durch den Zutritt der Umwandlungswärme treten so in der Mehrzahl der Fälle wesentlich erhöhte Werte der molaren Schmelzwärme auf.

Ebenso sind in der Camphergruppe nur zwei Verbindungen mit regelwidersprechend hohen Schmelzwärmen bisher namhaft zu machen, nämlich der α-d-Bromcampher[8] sowie das d-Fenchon[9], deren Schmelzwärmen schon seit langem bekannt sind. Diese Befunde dürften wohl einst sehr maßgebend dafür gewesen sein, daß in der Campherreihe eine systematische Durchprüfung der Schmelzwärmen so lange unterblieb.

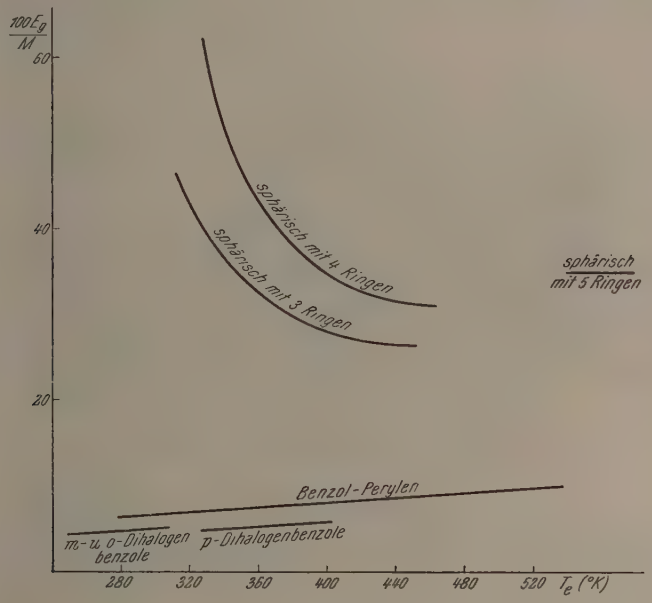


Abb. 4

Auffallenderweise zeigen ausnahmslos alle bisher untersuchten Kohlenwasserstoffe aus der Camphergruppe sowie alle Kohlenwasserstoffe der α-Dicyklopentadienreihe höhere Werte der molaren Schmelzwärme, als dies nach der gesetzmäßigen Beziehung zu erwarten war; die Schmelzwärmen dieser Kohlenwasserstoffe fallen also nicht in die ihren Raumtypen entsprechenden molaren Schmelzwärme-Schmelzpunkts-Geraden.

Diese Untersuchungsbefunde wirken auf den ersten Blick um so befremdender, als gerade bei Kohlenwasserstoffen durch das Fehlen stark polarer Gruppen die mehr symmetrische Ladungsverteilung nur eine schwache Feldwirkung erzeugt, mithin im Vergleich zu Verbindungen vom selben Raumtypus, jedoch mit stärker ausgeprägtem Dipolcharakter eher noch kleinere molare Schmelzwärmen resultieren müßten. Dieser scheinbare Widerspruch findet jedoch seine Erklärung, wenn man an-

Tabelle 2

	M	T_e(° K)	E_g gef.	$\Delta_E H$ aus E_g ermittelt	$\Delta_E H$ ber. nach $k(T_e\text{-}a)$	$\Delta_E H$ Differenz	S_e
Sphärisch mit 4 Ringen:							
Dibrom-β-cis-endomethylenhexahydrophthalsäureanhydrid	324	521	33,0	5,30	1,85	3,45	10,16
Dibrom-α-cis-endomethylenhexahydrophthalsäureanhydrid	324	480	17,0	8,52	1,52	7,00	17,76
β-cis-3,6-Endomethylen-Δ^4-tetrahydrophtalsäureanhydrid	164	415	7,8	7,20	1,02	6,17	17,35
Dihydro-α-dicyklopentadiendibromid	294	338	13,8	4,83	0,43	4,40	14,24
Sphärisch mit 3 Ringen:							
α-d-Bromcampher	231	349	11,9	4,71	0,72	3,99	13,50
d-Fenchon	152	279	6,8	3,46	0,16	3,30	12,41

Tabelle 3.

	M	T_e(° K)	E_g gef.	$\Delta_E H$ aus E_g ermittelt	$\Delta_E H$ ber. nach $k(T_e\text{-}a)$	$\Delta_E H$ Differenz	S_e
Sphärisch mit 4 Ringen:							
Tetrahydro-α-dicyklopentadien	136,2	350	35,0	0,95	0,52	0,43	2,71
Dihydro-α-dicyklopentadien	134,2	323	45,4	0,61	0,32	0,29	1,90
α-Dicyklopentadien	132,2	305	46,2	0,53	0,18	0,35	1,73
Sphärisch mit 3 Ringen:							
Camphan	138,2	429	29,5	1,71	1,36	0,35	3,99
l-Bornylen	136,2	386	33,5	1,20	1,02	0,18	3,12
Isocamphan	138,2	338	44,5	0,70	0,63	0,07	2,08
Camphen	136,2	322	31,8	0,88	0,50	0,38	2,74

nimmt, daß bei den genannten Kohlenwasserstoffen die geringfügigen raumgerichteten Kohäsionskräfte bei den für Kohlenwasserstoffe charakteristischen kleinen Dipolmomenten zwischen 0 und 0,5 beim Schmelzvorgang unter Wärmeverbrauch aufgehoben nicht mehr raumrichtend wirksam sind, während bei allen übrigen Verbindungen entsprechend

der Natur der polaren Gruppen mit den Dipolmomenten über ca. 1,5 hinaus die im Raum ausgerichteten Kraftfelder zumindest knapp oberhalb des Schmelzpunktes weiterhin noch so wirksam bleiben, daß sie die Moleküle in bestimmten Schwärmen ausgerichtet halten. Es dürften dann bei Kohlenwasserstoffen über dem Schmelzpunkt ungehinderte Rotationsmöglichkeiten nach allen drei Raumrichtungen bestehen, während bei Verbindungen mit stärkeren Dipolmomenten nur eine raumgerichtete Rotation möglich scheint.

Zusammenfassung

Erst unter Berücksichtigung der Raumform organischer Moleküle, bei kritischer Bewertung der Zulässigkeit des Molekülbegriffes auch für den kristallinen Zustand unter Beiziehung bestimmter Kriterien gelingt es, gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Schmelzpunktslage und der molaren Schmelzwärme organischer Verbindungen zu erhalten. Diese gesetzmäßige Relation, die als „Koordinierungsregel der molaren Schmelzwärme zur Schmelzpunktslage" bezeichnet werden kann, lautet: daß jede Körperklasse durch ihre Raumform charakterisiert, bei den sphärisch gebauten Molekülen acyklisch, cyklisch je nach der Anzahl der Ringe unterteilt, eine lineare Abhängigkeit der molaren Schmelzwärme von der Schmelzpunktslage aufweist. Es besteht die Beziehung:

$$\Delta_E H = k\,(T_e - a) \text{ oder } T_e = \frac{\Delta_E H}{k} + a,$$

wobei k und a charakteristische Konstanten für jede Raumformtype darstellen. Lage und Neigung der Schmelzwärme-Schmelzpunkts-Geraden für die einzelnen Raumtypen verraten in vergleichender Überschau ein harmonisches Prinzip.

Bezeichnend ist, daß die molare Schmelzentropie S_e bei organischen Verbindungen als vielatomigen Gebilden mit der Schmelzpunktslage ansteigt und diese bei sphärisch gebauten Molekülen dem Schmelzantropiewert der Edelgase zustrebt. Ebenso bemerkenswert ist die auf das Molekulargewicht 100 „reduzierte Molardepression" $\frac{100\,E_g}{M}$ (M = Molgewicht des Lösungsmittels), die bei kugelig gebauten Molekülen bei ansteigender Schmelzpunktslage in fallender Tendenz je nach der Ringanzahl einen konstanten Wert in einem breiten Geltungsbereich annimmt, während bei andern Raumtypen, wie etwa bei Scheibenmolekülen (Aromaten) die „reduzierte Molardepression" mit der Schmelzpunktslage ansteigt.

Die so festgelegte Gesetzmäßigkeit der Schmelzwärme-Schmelzpunktslage-Beziehung erleichtert ganz wesentlich, Abweichungen, krasse Anomalien, die oft die Regel bilden, aufzuklären. Im besonderen ist man erst

jetzt in der Lage, den etwaigen Anteil der polymorphen Umwandlungswärme im Schmelzpunktsbereich wertmäßig festzustellen.

Summary

With consideration of the spatial form of organic molecules, and with critical evaluation of the reliability of the molecular concept as applied to the crystalline condition also, it is possible, by employing certain criteria, to obtain regular relationships between the position of the melting point and the molar heat of fusion of organic compounds. This regular relation, which may be termed the "coordination rule of the molar heat of fusion to the position of the melting point", states that every class of compounds characterized by its spatial form, and divided in the case of spherically constructed molecules as acyclic or cyclic depending on the number of rings, exhibits a linear dependence of the molar heat of fusion on the position of the melting point. The following relation holds:

$$\Delta_E H = k\,(T_e - a) \text{ or } T_e = \frac{\Delta_E H}{k} + a,$$

in which k and a are characteristic constants for each spatial form type. Position and tendency of the heat of fusion--melting point lines for the individual spatial types show an harmonic principle in a comparative survey.

It is significant that the molar fusion entropy S_e for organic compounds as polyatomic structures increases with the position of the melting point and the latter tends toward the fusion entropy value of the noble gases in the case of spherically constructed molecules. Equally remarkable is the "reduced molar depression" (reduced to the molecular weight 100) namely, $\frac{100\,E_g}{M}$ (M = mol. wt. of solvent). In the case of spherically constructed molecules, with rising position of the melting point, with a falling tendency according to the number of rings, this assumes a constant value over a wide field of validity, whereas with other space types, such as disk molecules (aromatics) this "reduced molar depression" increases along with the position of the melting point.

The regularity established in this manner of the relation between the heat of fusion and the position of the melting point facilitates considerably accounting for crass anomalies and deviations, which often are the rule. In particular, it is now possible to determine numerically any likely share of the polymorphous heat of transformation in the melting point region.

Résumé

Il a été possible d'établir une loi reliant la température de fusion et la chaleur de fusion moléculaire de combinaisons organiques; à cette fin on a dû considérer la configuration spatiale de la molécule et examiner de façon critique la possibilité d'extension de la notion de molécule à l'état cristallin, compte tenu de critères déterminés.

Cette loi qui peut être dénommée «Règle de coordination de la chaleur de fusion moléculaire et de la température de fusion» s'énonce comme suit: pour chaque classe de corps caractérisée par sa configuration spatiale et subdivisée pour les molécules à symétrie sphérique en catégories acyclique et cyclique avec nombre de cycles variable, il existe une relation linéaire

entre la chaleur de fusion moléculaire et la température de fusion. Cette relation est exprimée par les équations:

$$\Delta_E H = k(T_e - a) \text{ ou } T_e = \frac{\Delta_E H}{k} + a,$$

dans lesquelles k et a sont des constantes caractéristiques de chaque configuration spatiale. Un examen comparatif d'ensemble de la position et de l'inclinaison des droites chaleur de fusion — températures de fusion pour les différents types de configuration spatiales dénote qu'elles relèvent d'un principe harmonieux.

Il est significatif de noter que pour des substances organiques considérées comme des combinaisons comportant de nombreux atomes, l'entropie moléculaire de fusion croît avec la température de fusion et que pour des molécules à structure sphérique elle tend vers la valeur de l'entropie de fusion des gaz rares.

Il est également remarquable que lorsque la température de fusion augmente la dépression «moléculaire réduite» $\frac{100\,E_g}{M}$ (M est la masse moléculaire du solvant; la dépression réduite est rapportée à une masse moléculaire de solvant égale à 100) atteint une valeur limite valable dans un domaine étendu lorsqu'il s'agit de molécules à structure sphérique, cette tendance étant toutefois de moins en moins nette lorsque croît le nombre de cycles. Lorsqu'il s'agit de configurations spatiales différentes, comme dans le cas de molécules plates (série aromatique), la «dépression moléculaire réduite» croît avec la température de fusion.

La loi de variation de la chaleur de fusion en fonction de la température de fusion précédemment établie permet d'interpréter beaucoup plus facilement les écarts et les anomalies inexpliquées qui souvent constituent la règle. En particulier, il est maintenant, possible, pour la première fois, d'évaluer numériquement l'intervention éventuelle des chaleurs de transformations polymorphiques au voisinage du point de fusion.

Diskussion

H. *J. W. Breitenbach* (Wien): Ich glaube, das Interessanteste ist das Auftreten polymorpher Umwandlungen im Schmelzpunktsbereich. Damit im Zusammenhang ergeben sich mehrere Fragen, z. B. eine mehr praktische: Wie groß muß die Temperaturdifferenz zwischen dem — sagen wir — ungestörten Schmelzpunkt und dem Umwandlungspunkt sein, damit man die beiden Vorgänge getrennt beobachten kann, oder wie nahe dem Schmelzpunkt muß der Umwandlungspunkt sein, damit jener zu diesem heruntergezogen wird? Die zweite Frage wäre mehr theoretisch: Haben Sie Anhaltspunkte dafür, daß diese Vorgänge an bestimmte Gitterbedingungen geknüpft sind?

H. *J. Pirsch:* Die zweite Frage kann ich zunächst nicht beantworten, da ich erst in der letzten Zeit auf all diese Dinge aufmerksam wurde. Die gesetzmäßige Beziehung der molaren Schmelzwärme zum Schmelzpunkt, wie ich sie aufgezeigt habe, erlaubt im weiteren den Schluß, daß in jenen Fällen, wo eben diese Gesetzmäßigkeiten nicht bestehen, polymorphe Umwandlungen im Schmelzpunkt selbst vor sich gehen. Aus dem Differenzbetrag der molaren Schmelzwärmen (gefunden — berechnet) kann man, freilich unter Bedachtnahme auf gewisse Voraussetzungen und mit den bereits von *A. Eucken* aufgezeigten Überlegungen, zumindest den Höchst

wert errechnen, der auf das Konto der polymorphen Umwandlung als Umwandlungswärme einzusetzen wäre.

Wie nahe jedoch der ungestörte Schmelzpunkt zum Umwandlungspunkt zu sein hätte, damit ersterer zu diesem heruntergezogen wird, dürfte nicht durch einen konstanten Wert auszudrücken sein, sondern vom Grad der Molekülsymmetrie und von der Raumform wesentlich bestimmt sein. So kann man bei aliphatischen Kettenmolekülen die Umwandlungswärmen noch getrennt bestimmen, obgleich der Schmelzpunkt hier im Grenzfalle nur um 3,5° höher liegt.

Literatur.

[1] *J. Pirsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 12 (1937).

[2] *J. Pirsch*, Angew. Chem. **51**, 73 (1938).

[3] Bemerkung zur Zählung der Ringanzahl der sphärisch gebauten organischen Verbindungen, *J. Pirsch*, Mh. Chem. **86**, 226 (1955).

[4] *J. Pirsch*, Mh. Chem. **86**, 216 (1955).

[5] *J. Narbutt*, Z. Elektrochem. **25**, 51 (1919).

[6] *A. Eucken*, Angew. Chem. **55**, 163 (1942).

[7] *J. W. Richards*, Chem. News **75**, 278 (1897); zit. nach Chem. Zbl. **1897** II, 170. *H. Crompton*, Chem. News **88**, 237 (1903); zit. nach Chem. Zbl. **1903** II, 1410.

[8] *M. Padoa* und *G. Rotondi*, Atti accad. Lincei (Rend.) (5) **21** II, 629 (1912); zit. nach Chem. Zbl. **1912** II, 269.

[9] *T. Jona*, Gazz. chim. ital. **47** II, 88 (1917); zit. nach Chem. Zbl. **1918** II, 121.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest

Neue Wege in der Gasanalyse

I. Tensionsmessung auf mikrochemischem Wege (Dampfraumanalyse)

Von

E. Schulek, E. Pungor und **J. Trompler**

Mit 5 Abbildungen

(Eingelangt am 4. April 1955)

Über die prinzipiellen Gesichtspunkte der Gasanalyse

Bei den in der Gasanalyse allgemein gebrauchten Verfahren läßt man die gesamte in einer Gasbürette gesammelte Gasmenge in der Weise reagieren, daß nur eine bestimmte Komponente des Gasgemisches in Reaktion tritt, wodurch diese aus dem Gasgemisch verschwindet. Aus dem verbliebenen Rest wird die Menge der zu bestimmenden Komponente berechnet. Zur Durchführung der Messung sind zwei Arten gebräuchlich. Im einen Falle mißt man den veränderten Druck des Gases vor und nach der Reaktion bei konstantem Volumen, im anderen bei konstantem Druck die Verminderung des Gasvolumens. In beiden Fällen muß die gesamte Gasmenge in Reaktion gebracht werden. Dadurch verunreinigt man oft das Gasgemisch mit bisher nicht vorhandenen Komponenten; die Zusammensetzung des Gasgemisches wird also verändert. Häufig läßt man das Gasgemisch mit einer bekannten Menge eines anderen Gases reagieren, was natürlich die Quelle weiterer Fehler sein kann. Die Verunreinigungen sind meistens so geringfügig, daß sie die Meßergebnisse praktisch kaum beeinträchtigen, doch ist es prinzipiell nicht richtig, da jede Flüssigkeit, mit der das Gas in Berührung kommt, eine bestimmte Tension hat. Das nach der Reaktion in die Gasbürette zurückgeführte Gas kann außerdem, da es den in Reaktion getretenen Bestandteil nicht mehr enthält, eine andere Zusammensetzung haben, weil darin neue Bestandteile anwesend sein können.

Volumen und Druck werden in vielen Fällen nach der Reaktion nicht den erwarteten Zustand anzeigen, da die später zu bestimmenden Komponenten nicht mehr die Komponenten des ursprünglichen, sondern des im Laufe der Reaktionen gebildeten neuen Gasgemisches sind. Ein prinzipieller Fehler der Gasanalyse ist weiter, daß die wahren und die aus dem Molgewicht mit Hilfe das Avogadroschen Gesetzes berechneten Litergewichte der Gase und Gasgemische in manchen Fällen in nicht zu vernachlässigendem Maße voneinander abweichen. Infolgedessen kann das Litergewicht des verbliebenen Gases nach Entfernen der einzelnen Bestandteile verändert sein.

Mit diesen Problemen tritt die Frage in den Vordergrund, ob es möglich wäre, solche gasanalytische Verfahren auszuarbeiten, die von den erwähnten Fehlern frei wären. Eine solche ideale Möglichkeit ist nicht erreichbar, da die Tension der Sperrflüssigkeit als Fehlerquelle immer vorhanden ist. Annähernd ist jedoch dieser ideale Fall zu verwirklichen, wenn man eine Verunreinigung des Gases, außer der von der Sperrflüssigkeit stammenden, vermeidet. Man läßt also nicht die gesamte Gasmenge, sondern nur einen bestimmten Teil davon reagieren. Das nach der Reaktion verbliebene Gas wird nicht in die Gasbürette zurückgeführt. Es werden solche Reaktionen ausgewählt, mit denen die einzelnen Komponenten aus besonderen Anteilen, etwa nach Entfernung der störenden Bestandteile, bestimmt werden können. Zieht man bei den Messungen das Litergewicht (absolute Dichte) des Gasgemisches in Betracht, so kann der zuletzt erwähnte prinzipielle Fehler der Gasanalyse vermieden werden, vorausgesetzt, daß bei der Bestimmung der Dichte des Gasgemisches die Tension der Sperrflüssigkeit auch beachtet wird.

Es bedeutet ein neues Problem, wenn man die Mengen der Komponenten im Dampfraum eines aus einer oder mehreren flüssigen bzw. festen Komponenten bestehenden Systems bestimmen will. In solchen Fällen sind die üblichen gasanalytischen Verfahren schon aus prinzipiellen Gründen unbrauchbar.

Zweckmäßig wählt man eine Sperrflüssigkeit, deren Tension vernachlässigbar klein ist.

Die Anwendung von maßanalytischen Verfahren in der Gasanalyse ist nicht neu, doch beschränkten sich die früheren Methoden nur auf die Bestimmung von einigen Bestandteilen.

Wir sind der Meinung, daß es auf Grund der erwähnten Gesichtspunkte der Mühe wert ist, solche gasanalytische Methoden auszuarbeiten bzw. ein solches — die Gasbürette ersetzendes — Gasmeßgerät zu konstruieren, womit man beliebige, nötigenfalls auch geringe Gasmengen oder, im Fall heterogener Systeme, den über flüssiger oder fester Phase stehenden Dampf, eventuell auch bei verschiedener Temperatur, auch in Gegenwart

von Luft und beliebigen Gasen, aber nur beim jeweiligen Barometerstand mit analytischer Genauigkeit (0,01 ml) messen kann.

Prinzip der in Vorschlag gebrachten Methode

Es wird vorgeschlagen, separate Anteile aus dem vorliegenden Gasgemisch zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile zu entnehmen, um diese einzeln reagieren zu lassen. Das Gasgemisch wird in einem Behälter aufbewahrt. Das Abmessen der Gasproben hätten wir mit den eingangs erwähnten, allgemein gebrauchten zwei Methoden ausführen können, nämlich bei konstantem Druck die Volumabnahme[1] oder bei konstantem Volumen die Druckabnahme[2] zu bestimmen. Diese Methoden werden aber von uns nicht angewendet, weil die Untersuchung der Dampfphase heterogener Systeme das Ausarbeiten eines neuen Meßverfahrens erfordert, das wir auch bei unseren gasanalytischen Untersuchungen sehr vorteilhaft verwenden können. Zum Abmessen der Gasmenge benützen wir das Prinzip der Volumänderung bei konstantem Druck, doch stellen wir nicht die Volumverminderung des Gases, sondern die zum Verdrängen des Gases nötige Menge der Sperrflüssigkeit fest. In der ersten Ausführung verbanden wir den Gasbehälter mittels eines Gummischlauches mit einer in Zwanzigstel-Milliliter geteilten Bürette. Vor der Entnahme der Gasprobe stellten wir die Bürette so ein, daß die Menisken in dieser und im Gasbehälter gleich hoch stehen. Nun wurde der Hahn der Bürette geschlossen und Sperrflüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt. Nach der Entnahme einer bestimmten Gasmenge wurde in beschriebener Weise der innere und äußere Druck ausgeglichen und an der Bürette die Differenz abgelesen. Diese Ablesungsart ist aber, besonders bei schweren Sperrflüssigkeiten (Quecksilber) nicht fehlerfrei, da sich der Gummischlauch, der Flüssigkeitssäule entsprechend, ausdehnt. Aus diesem Grunde verwenden wir statt des Gummischlauches Glasverbindungen, wurden aber dadurch zur Konstruktion einer neuen Bürettenart gezwungen, in der das Einstellen des Meniskus der Sperrflüssigkeit auf gleiche Höhe mit dem des Gasbehälters, ohne die Bürette zu bewegen, möglich ist.

Beschreibung des Gas- bzw. Dampfmeßgerätes

Das Gerät besteht aus zwei Teilen: aus dem Gas- bzw. Dampfbehälter und aus der damit Glas an Glas verbundenen, mit Sperrflüssigkeit (meistens Quecksilber) gefüllten, automatischen Doppelbürette.

Zum Arbeiten mit Gasen dient der gebräuchliche, oben und unten mit einem Karlsruher Hahn versehene, etwa 150 ml fassende (innerer Durchmesser: ca. 30 mm, Länge: ca. 200 mm) *zylindrische Gasbehälter (Abb. 1).* Dieser ist oben ein wenig verengt und endet mit einem Schliff. In diesen etwa 25 mm langen Schliff paßt ein massiver Glasstöpsel, an den ein

Dreiweghahn angeschmolzen ist. Die Rohre des Stopfens und des Hahnes sind dickwandige Kapillaren; die beiden letzteren verlaufen waagrecht. Eine davon biegt nach 2 cm waagrechter Richtung vertikal nach aufwärts und ist 4 cm lang. (Der Hahnstopfen ist in den meisten Fällen überflüssig, da der erwähnte Hahn direkt angeschmolzen werden kann.) Unten endet der Behälter in einen kapillaren Dreiweghahn mit massivem Glasküken. Die beiden unteren Zweige dieses Hahnes sind nach 2 cm Länge in senkrechter Richung nach unten gebogen. Der eine Zweig ist, wie Abb. 1 zeigt, mittels einer zweimal rechtwinkelig gebogenen dickwandigen Kapillare (Lumen: 2 mm) Glas an Glas mit einem Vakuumgummischlauch-Stückchen an die mit der Sperrflüssigkeit (Queksilber) gefüllte Bürette angeschlossen. Den Gasbehälter und das dazugehörige Thermometer umschließt ein 5 bis 8 cm weiter Glaszylinder, der, oben und unten verschlossen, mittels der beiden Rohrstutzen an einen Ultrathermostaten angeschlossen ist, um die Temperatur des Gases konstant zu halten. Den Thermostaten stellen wir so ein, daß dessen Temperatur von der des Raumes kaum abweicht ($\pm 1°$ C), wodurch die Anwendbarkeit von Quecksilber als Sperrflüssigkeit gesichert ist.

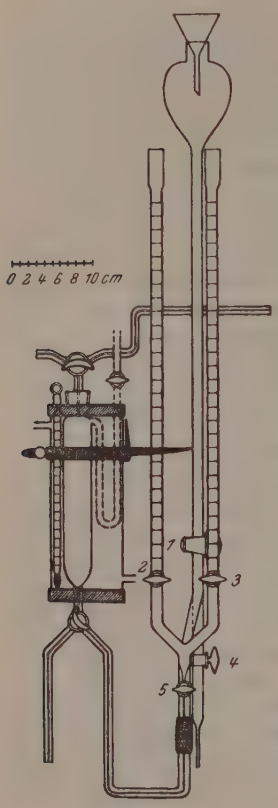


Abb. 1

Eine schwer zu lösende Aufgabe war, den Apparat so zu konstruieren, daß zwei, eventuell drei Phasen und mehrere Komponenten enthaltende Systeme so untergebracht werden können, daß aus dem Gas- bzw. Dampfraum bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck Gas- bzw. Dampfanteile mit analytischer Genauigkeit zur Analyse entnommen werden können. Das Ausarbeiten entsprechender mikroanalytischer Verfahren ist in diesem Falle eine leichtere und später zu lösende Aufgabe.

Der Querschnitt des Gasbehälters unseres Apparates ist aus Abb. 2 ersichtlich. Der untere Teil *A* ist ein ca. 150 ml fassender, 60 mm weiter und 70 mm hoher Glaszylinder, in den die bis zum Boden reichende, 25 mm weite und 290 mm lange Glasröhre *B* eingeschmolzen ist. Diese ist in den 70 mm weiten und 70 mm hohen, zylindrischen oberen Teil *C* so eingeschmolzen, daß sie etwa 20 mm hineinragt, wodurch am Boden

des Teiles C ein Trog gebildet wird. An den unteren Teil A des Apparates ist ein 60 bis 80 mm langes Glasrohr von 3 mm lichter Weite angeschmolzen, das durch die Wand des Thermostaten dringt und mittels eines

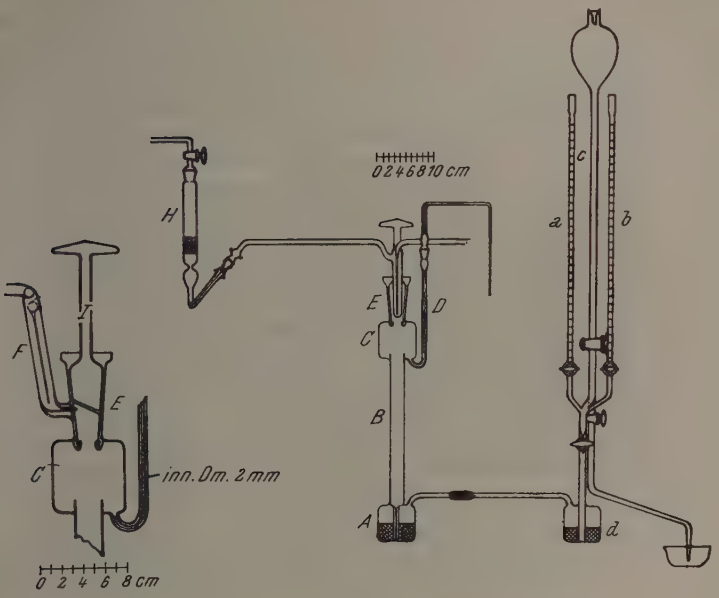


Abb. 2

Vakuumschlauchstückes Glas an Glas mit der Meßeinrichtung verbunden ist. In den Trog des Teiles C ist ein als Manometer dienendes, erst 50 mm nach abwärts, dann ca. 300 mm nach aufwärts gebogenes Glasrohr D von 2 mm lichter Weite angeschmolzen. Dieses Rohr ist an entsprechender Stelle mit einer Millimetereinteilung versehen, um den Stand der Flüssigkeit kontrollieren zu können. Zur Erleichterung der Druckeinstellung kann ein beweglicher Metallzeiger neben der Manometerröhre angebracht werden. Den zylindrischen Teil C unseres Behälters schließt der Hahn E ab. Das Hahngehäuse ist oben kelchartig erweitert, unten in den Dampfraum C reichend ist es zurückgebogen und bildet einen kleinen Trog. Die obere, kelchartige Erweiterung und der untere Trog ermöglichen das vollkommene Abschließen des Hahnkükens mit Flüssigkeit (Quecksilber). Am unteren Drittel des Hahngehäuses befindet sich eine 1 mm große, runde Öffnung, an die ein weiteres Ableitungsrohr F angeschmolzen ist, das von der runden Öffnung auf 4 bis 5 mm Länge höchstens 1 mm lichte Weite hat. Beinahe bis an den

Boden der Ableitungsröhre reicht eine Kapillare, die oben in waagrechter Richtung weiter führt und Glas an Glas mit dem Gasometer *G* verbunden ist. Das Ableitungsrohr *F*, in waagrechter Richtung ca. 10 cm lang, ist dann im stumpfen Winkel nach unten gebogen und endet in einer pfeifenartig aufgebogenen Kapillare. An den Schliff dieser Kapillare kann man die Reaktorröhre *H* mit Jenaer Glasfilter G 3 setzen. Die Reaktorröhre *H* ist durch einen Glasstopfen mit einem Hahn verschließbar. Diesen Hahn verbinden wir über ein Nadelventil mit einer Wasserstrahlpumpe. Das Nadelventil dient zur genauen Einstellung des Luftstromes. Das in das Gehäuse passende Küken *I* ist 80 mm lang, innen hohl und ein in der Hälfte schief abgeschlossener konischer Hahn. Der untere Durchmesser des Konus beträgt 30 mm. Der Hahn muß vollkommen fehlerfrei, feinst geschliffen sein und so tief in den Trog des Hahngehäuses reichen, daß das in den Trog gegossene Quecksilber genauesten Verschluß gewährleistet. *(Dieser Hahn darf nicht mit Schmiermitteln behandelt werden!)* Der Durchbohrung des Hahngehäuses entsprechend, ist im Küken eine 1 mm weite, runde Bohrung angebracht. Die beiden Bohrungen müssen gleichen Durchmesser haben. *(Den hier kondensierten Dampf könnte sonst der Luftstrom in den Reaktor H treiben!)* Es ist zu bemerken, daß der schiefe Abschluß des erwähnten Kükens 1 bis 2 mm ober dem zur Entnahme dienenden Loch beginnt und die schiefe Fläche sich vom Loch abwärts neigt. Durch diese Anordnung kann das etwa gebildete Kondensat nicht in die ableitende Öffnung fließen.

Die zum Messen des Gases bzw. des Dampfes dienende automatische Doppelbürette ist eine von uns konstruierte neuartige Bürette (Abb. 1 und 2). Diese besteht aus zwei gleichen, in 0,05 ml geteilten, 12 ml fassenden Büretten (*a* und *b*) und einer Glasröhre mit einem Behälter. Zur Ausmessung von Mikromengen verwenden wir 3 ml fassende Mikrobüretten, die in 0,01 ml eingeteilt sind. Der Behälter ober der Röhre *c* faßt dementsprechend 50 ml Sperrflüssigkeit. Unter der Einteilung ist an den Büretten je ein Hahn angebracht. Ca. 3 bis 4 cm unter den Hähnen laufen die beiden Büretten in V-Form zusammen und im Treffpunkt ist die zu dem Zweig *c* führende Glasröhre angeschmolzen. Ungefähr 3 cm unter dem Treffpunkt der drei Glasröhren ist abermals ein Hahn eingesetzt. Die Fortsetzung der Bürette unter dem Hahn ist kapillar und ca. 5 cm lang. Das Ende der Kapillare ist abgeschliffen. Der Zweig *c* trägt zwei Hähne. Einer ist in gleicher Höhe mit den Hähnen der Büretten *a* und *b*, der andere ist ca. 3 cm unter der Einschmelzstelle des schon erwähnten Anschlußrohres. Unter dem Hahn ist die Fortsetzung der Röhre auf 3 cm Länge kapillar. Am oberen Ende der Röhre *c*, über die Büretten reichend, befindet sich ein ca. 150 ml fassendes Gefäß für die Sperrflüssigkeit.

Oberhalb der Einteilung sind die Büretten *a* und *b* ein wenig erweitert,

um das Überfließen bei unvorsichtigem Auffüllen mit Sperrflüssigkeit, die in der weiteren Röhre langsamer ansteigt, zu verhindern.

Bei Gasanalysen ist die Bürette in der beschriebenen Weise unmittelbar an den unteren Hahn des Gasbehälters angeschlossen, bei Dampfraumanalysen ist jedoch das Ableitungsrohr der Doppelbürette an das senkrechte Rohr des zylindrischen Gasbehälters d angeschlossen (Abb. 2). Letzteres reicht bis an den Boden des Behälters. Die Maße des zylindrischen Behälters *d* sind mit denen des Behälters *A* gleich. Das an den oberen Rand des zylindrischen Behälters *d* angeschmolzene, waagrechte Rohr hat die gleiche Weite wie das Ableitungsrohr des Behälters *A* und kann mit diesem mittels eines Gummischlauches Glas an Glas verbunden werden.

Der Zweck dieser Einrichtung ist folgender: In der zu Dampfabmessungen dienenden Einrichtung wird in den meisten Fällen Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet. Mit diesem ist demnach der Behäl-

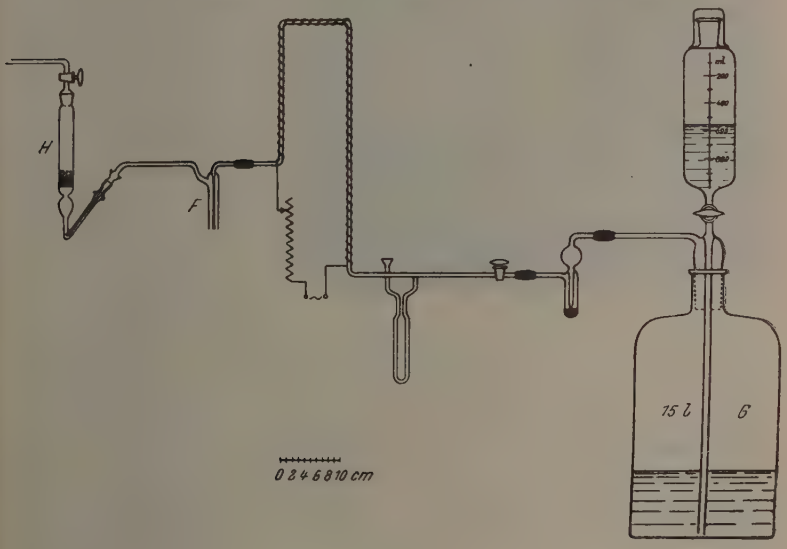


Abb. 3

ter *A* unserer Vorrichtung gefüllt. Die automatische Doppelbürette ist ebenfalls mit Quecksilber gefüllt, und zwar so, daß Quecksilber auch zum Boden des angeschlossenen zylindrischen Behälters *d* gelangt. Gleichzeitig wird der Behälter *d* mit Wasser gefüllt und mit dem Behälter *A* verbunden. Läßt man nun aus der Bürette Quecksilber in den Behälter *d* fließen, so dringt aus diesem ein gleiches Volumen Wasser in den Behälter *A*, aus dem wieder ein gleiches Volumen Quecksilber

in die Röhre *B* gelangt. Gleichzeitig kann man den in der Bürette abgemessenen, bei der Temperatur des Thermostaten gesättigten Dampf, mit am Manometerrohr *D* auf 0,01 bis 0,2 mm Hg genau kontrollierter Druckdifferenz in das Ableitungsrohr *F* bringen und von hier mit entsprechend gereinigtem Luftstrom in die Reaktorröhre weiterleiten.

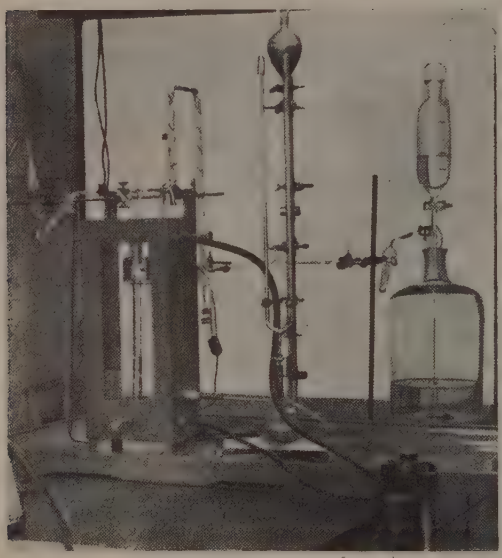


Abb 4

Als sauerstofffreies *Hilfsgas* verwenden wir Wasserstoff und Stickstoff. Die Sauerstoffspuren entfernen wir aus beiden Gasen mittels MnO. Diesbezüglich verweisen wir auf unsere früheren Mitteilungen[3], die wir auch in dieser Zeitschrift in deutscher Sprache zu veröffentlichen beabsichtigen. Zu den Dampfraumanalysen benützten wir bisher von oxydierbaren Stoffen freie Luft als Hilfsgas. Zu diesem Zweck verwendeten wir den in der Abb. 3 bzw. 4 abgebildeten einfachen Apparat, bestehend aus einer 15-l-Flasche mit eingeschliffenem, bis an den Boden reichendem Trichterrohr und Hahn. In die Flasche gießt man ca. ½ l bzw. so viel Chromschwefelsäure, daß das Ende des Trichterrohres in die Säure taucht. Die Luft in der Flasche schüttelten wir mit dem oxydierenden Säuregemisch und benützten die so gereinigte Luft als Hilfsgas. In manchen Fällen erwärmten wir das aus dem Gasometer entnommene Gas durch Anlegen einer elektrisch geheizten Widerstandschleife auf das gläserne Ableitungsrohr. Es ist noch zu bemerken, daß nach dem Gasometer ein Quecksilberrückschlagventil geringen Widerstandes, ein Glashahn und ein Manometer folgt. Erstere dienen dazu, um während und nach der Probenahme das eventuelle Einströmen des zu messenden Gases in den Gasometer zu verhüten, letzteres ermöglicht die laufende Kontrolle des Saugdruckes vom Nadelventil oder des Überdruckes vom Gasometer her.

Abmessen des Gases oder Dampfes. Soll eine Gasprobe aus dem beschriebenen Behälter entnommen werden, so kann das mit Hilfe des in Abb. 1 gezeigten Gerätes in folgender Weise geschehen. Die Hähne 2

und 4 werden geöffnet (alle anderen sind abgesperrt) und aus der Bürette *a* wird so viel Sperrflüssigkeit abgelassen, daß nach Sperren des Hahnes 4 und Öffnen von 5 die Menisken in der Bürette *a* und im Gasbehälter gleich hoch stehen. Sollte in der Bürette *a* das Niveau der Sperrflüssigkeit höher stehen, so wird Hahn 5 gesperrt und über 4 so viel Sperrflüssigkeit abgelassen, bis bei offenen Hähnen 2 und 5 die Menisken der Bürette und des Behälters gleich hoch sind. Wenn in der Bürette *a* die Sperrflüssigkeit tiefer steht als im Gasbehälter, so werden die Hähne 2 und 3 geöffnet, Sperrflüssigkeit wird aus der Bürette *b* in die Bürette *a* abgelassen, dann Hahn 3 geschlossen und die Hähne 2 und 5 wieder geöffnet, um zu kontrollieren, ob die Menisken gleich hoch stehen. Ist dies der Fall, so ist der Gasdruck im Gasbehälter mit dem Druck der Außenluft gleich.

Nach dieser Einstellung werden sämtliche Hähne geschlossen; dann wird Hahn 1 geöffnet und durch die Hähne 2 und 3 werden die Büretten *a* und *b* nacheinander mit Sperrflüssigkeit bis zur Nullmarke gefüllt. Nachdem der Hahn 1 abgesperrt wurde, werden 2 und 5 ein wenig geöffnet (damit die Sperrflüssigkeit langsam einströmt); dadurch wird der Gasdruck im Behälter höher. Nach Öffnen des Hahnes am Gasbehälter in entsprechender Richtung lassen wir Gas ausströmen. Die Reihenfolge beim Absperren der Hähne ist folgende: erst wird der obere Hahn des Gasbehälters geschlossen, um das Eindringen von Außengasen zu verhindern, dann wird der Hahn 5 der Bürette geschlossen. Die verdrängte Gasprobe wird mit Hilfe eines indifferenten Gases in den Reaktionsraum gespült. Nach beendeter Reaktion wird die Menge des abgemessenen Gases festgestellt. Zu diesem Zweck wird bei geöffneten Hähnen 2 und 5 der Meniskus des Quecksilbers auf den nächstliegenden ganzzahligen Teilstrich eingestellt und der Hahn 5 gesperrt. Durch Öffnen des Hahnes 4 läßt man die Sperrflüssigkeit bis zum untersten Teilstrich der Bürette abfließen. Das Volumen der abgelassenen Sperrflüssigkeit wird notiert. Nun wird Hahn 4 abgesperrt und 5 geöffnet, und das unter Überdruck stehende Gas kann expandieren. In der Bürette *a* wird das Niveau der Sperrflüssigkeit auf eine bestimmte Höhe ansteigen. Jetzt wird Hahn 5 geschlossen und aus der Bürette *b* über Hahn 3 in die Bürette *a* so viel Sperrflüssigkeit abgelassen, daß nach Schließen von 3 und Öffnen von 5 das Niveau der Sperrflüssigkeit in Bürette und Behälter gleich ist. Nötigenfalls wird dieses Verfahren wiederholt*.

* Bei diesem Verfahren ist das Absperren des Hahnes 5 notwendig, weil sonst infolge der Unterschiede in den Durchmessern von Bürette und Gasbehälter die Sperrflüssigkeit aus der Bürette *b* in größerem Maße in den Gasbehälter als in die Bürette *a* fließen würde. Die Folge davon wäre, daß nach Absperren des Hahnes 3 das ausgeglichene Niveau der Sperrflüssigkeit sich in der Bürette und im Gasbehälter verschieben würde, weil Sperrflüssigkeit aus dem Gasbehälter zur Bürette *a* fließen würde.

Käme zu viel Sperrflüssigkeit in die Bürette *a*, so wird über Hahn 4 ein bekanntes Volum der Sperrflüssigkeit abgelassen und die genaue Einstellung des Meniskus der Bürette *b* beginnt von neuem. Wenn die Menisken gleich hoch stehen, wird die Anzahl Milliliter der aus den beiden Büretten abgelassenen Sperrflüssigkeit bestimmt; von der Summe beider wird die Anzahl Milliliter Sperrflüssigkeit abgezogen, die durch den Hahn 4 abfloß. Diese Differenz ergibt das Volumen des abgemessenen Gases bei der Temperatur des Thermostaten und dem Barometerstand entsprechendem Druck. Das Einstellen auf Niveaugleichheit in Bürette *a* und Gasbehälter erleichtert ein auf den Gasbehälter montierter Zeiger, der aus Kupferblech so hergestellt wird, daß der vorstehende Zeiger genau rechtwinkelig zum Kupferring am Kühlmantel des Gasbehälters steht.

Wesentlich einfacher und genauer wird das Abmessen der Probe, wenn an den Gasbehälter der Abb. 1 das gestrichelt gezeichnete Manometer angeschmolzen wird. In diesem Fall wird der auf den Mantel des Gasbehälters montierte Zeiger überflüssig. Der Gasbehälter und auch das angeschmolzene Manometer werden mit der Sperrflüssigkeit (Quecksilber) gefüllt, der Hahn des Manometers geschlossen und der Gasbehälter in üblicher Weise mit dem Versuchsgas gefüllt. Durch entsprechendes Heben oder Senken des Sperrflüssigkeitsniveaus* läßt man im Manometer so viel Sperrflüssigkeit, daß die Differenz zwischen Innen- und Außendruck bequem kontrollierbar ist. Dies erleichtert ein am Manometer leicht verschiebbarer Metallzeiger, der auf die gleichen Niveaus der Flüssigkeit in den beiden Manometerschenkeln eingestellt werden kann.

Der gefüllte Gasbehälter wird in der aus Abb. 1 ersichtlichen Weise mit der automatischen Doppelbürette verbunden, wobei zu beachten ist, daß die ausnützbare Höhe des Gasbehälters zwischen den Teilstrichen 5 und 10 ml der Büretten stehe. Die Sperrflüssigkeit im Gasbehälter bzw. deren Niveau wird so eingestellt, daß der Druck des Gases im Behälter mit dem Außendruck gleich ist. Die Bürette *a* wird bis zur Nullmarke gefüllt, die Bürette *b* bis zum untersten Teilstrich (12 ml) entleert. Nun wird bei konstantem bzw. bei etwas größerem Druck als der Außendruck Sperrflüssigkeit aus der Bürette *a* in den Gasbehälter geleitet und aus diesem Gas in den Analysenapparat übergeführt. Sollte der Gasdruck im Gasbehälter größer sein als der Luftdruck, so wird der Druck durch Ablassen von Sperrflüssigkeit aus dem Gasbehälter in die Bürette *b* eingestellt, das heißt, es wird sorgfältig darauf geachtet, daß das Niveau der Flüssigkeit in beiden Schenkeln des Manometers gleich hoch steht. Zieht man vom Volumen der aus der Bürette *a* abgelassenen Flüssigkeit das Volumen der aus dem Gasbehälter in die Bürette *b* gedrückten Sperrflüssigkeit ab, so erhält man das Volumen des aus dem Gasbehälter

* Als Quecksilberbehälter beim Füllen des Gasbehälters mit dem zu untersuchenden Gase dient der Behälter der Doppelbürette.

verdrängten Gases bei dessen Temperatur und beobachtetem Barometerstand.

Das Verfahren wird nötigenfalls wiederholt.

Noch einfacher wird die Gasentnahme, wenn diese unter Zwischenschaltung des Nadelventils mittels einer Wasserstrahlpumpe oder einer anderen entsprechenden Vorrichtung geregelt wird. In diesem Fall kann die Gas- oder Dampfentnahme auch mit einer Bürette *a* gesichert werden. Als erstes wird mit Hilfe des Bürettensystems der Druck des im Behälter befindlichen Gases (Dampfes) mit dem Luftdruck gleichgestellt, dann wird nach begonnenem, mit dem Nadelventil oder in anderer Weise geregeltem Saugen aus der aufgefüllten Bürette *a* Sperrflüssigkeit in den Gas- bzw. Dampfbehälter geleitet und man verdrängt daraus bei sorgfältiger Überwachung des Manometers die zu analysierende, an der Bürette abgelesene Gas- bzw. Dampfmenge in die Reaktorröhre oder irgend eine geeignete Analysenvorrichtung.

Die Entnahme von Analysenproben aus dem Dampfraum von im Gleichgewicht befindlichen heterogenen Systemen (Abb. 2) geschieht nach dem gleichen Verfahren, das bei der Gasentnahme aus dem Gasbehälter mit Manometer beschrieben wurde (Abb. 1).

Neue titrimetrische Gasanalysenverfahren

Auf der Grundlage der beschriebenen Meßverfahren haben wir bisher zur Bestimmung von Sauerstoff[4], Distickstoffoxyd[5] sowie Distickstofftrioxyd und Stickstoffmonoxyd[6] jodometrische Analysenverfahren ausgearbeitet, die wir auch in deutscher Sprache zu publizieren beabsichtigen.

Messung der Dampftension von Äthyl- bzw. Methylalkohol auf mikrochemischem Wege

In unserem, auf Grund der erörterten Prinzipien konstruierten Apparat bestimmten wir auf chemischem Wege bei verschiedenen Temperaturen die Konzentration des gesättigten Dampfes von absolutem Äthyl- bzw. Methylalkohol. Aus den Ergebnissen konstruierten wir die Tensionskurven der erwähnten Alkohole. Hiemit kontrollierten wir sozusagen die Richtigkeit unseres Verfahrens.

Mit dieser bewährten Methode lag der Gedanke nahe, die Menge des Äthyl- bzw. Methylalkohols im Dampfraum der heterogenen Systeme Äthylalkohol-Wasser und Methylalkohol-Wasser zu bestimmen, um daraus deren Teildrucke zu berechnen, um so mehr, da wir uns mit dem Messen dieser Alkohole in der Dampfphase schon früher befaßten[7]. Diesbezügliche Arbeiten sind im Gange. Die Meßergebnisse der reinen Alkohole geben wir in zwei Tabellen (1 und 2) und in einem Diagramm an (Abb. 5). Wir bemerken noch, daß nicht nur aus dem Dampfraum unseres Apparates Proben entnommen werden können,

sondern auch aus der flüssigen Phase, wodurch es möglich ist, auch deren Zusammensetzung zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird in den Schliff des Manometers des Dampfraumapparates eine senkrecht nach

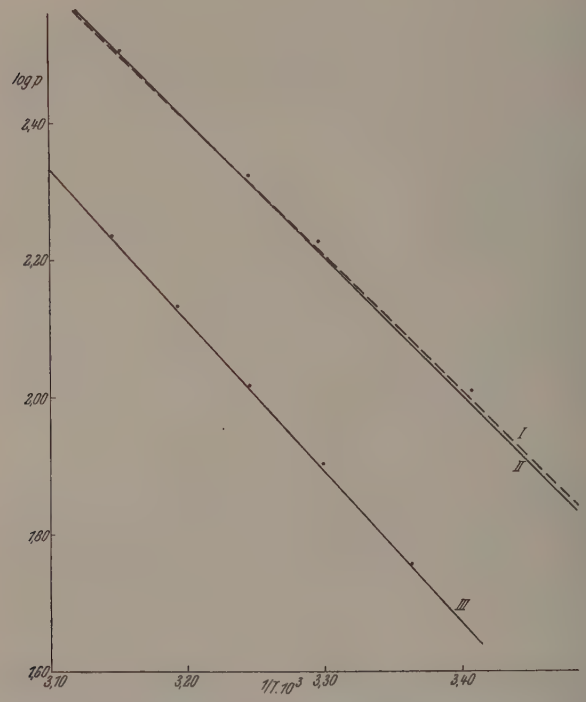


Abb. 5. *I.* Dampfdruckkurve des Methylalkohols. *II.* Dampfdruckkurve des Methylalkohols nach Angaben von *E. F. Fiock* und Mitarb. *III.* Dampfdruckkurve des Äthylalkohols. Eigene Meßergebnisse

abwärts gebogene Kapillare (10 cm lang!) angebracht*. Man kann auf diese Weise bei geschlossenem Hahn *E* mit der aus der Bürette in den Apparat gedrückten Sperrflüssigkeit beliebige Mengen des Versuchsmaterials durch das Manometer entnehmen.

Beschreibung des Untersuchungsverfahrens

Leitet man in einem geeigneten Apparat (siehe Abb. 2) durch eine aus 73%iger Schwefelsäure (4 Vol. Wasser + 6 Vol. H_2SO_4) bereitete

* Während der Dampfentnahme wird an die Kapillare ein Chlorcalcium-Trockenrohr befestigt.

0,1-n Kaliumbichromatlösung Äthylalkoholdämpfe, so wird der Äthylalkohol nach der Gleichung

$$3CH_3 \cdot CH_2OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ = 3CH_3COOH + 4Cr^{3+} + 11H_2O \quad (1)$$

zu Essigsäure oxydiert[7].

Ebenso wird Methylalkoholdampf nach der Gleichung

$$HCH_2OH + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 6H_2O + CO_2 \quad (2)$$

zu Kohlendioxyd oxydiert.

Bei unseren Versuchen benützten wir dieses Prinzip und bestimmten den Überschuß der Kaliumbichromatlösung jodometrisch.

Tabelle 1. Tensionsmessung von absol. Äthanol ($d_{20°} = 0{,}78943$)

Temperatur °C	Einwaage von Luft-Dampf-Gemischen ml N. Z.	Verbraucht 0,1-n $K_2Cr_2O_7$-Lösung ml	Dampfdruck mm Hg	Mittelwert mm Hg	Abweichung vom Mittelwert %	Dampfdruck (Literatur*) mm Hg	Abweichung der Mittelwerte %
25,00	$8{,}88_3$ $9{,}46_8$ $10{,}32_5$	$1{,}25_1$ $1{,}31_1$ $1{,}42_9$	$60{,}0_0$ $58{,}9_6$ $60{,}3_4$	$59{,}7_7$	$+0{,}3_8$ $-1{,}3_5$ $+0{,}9_5$	$59{,}1_6$	$+1{,}0_6$
30,00	$8{,}83_1$ $7{,}48_2$ $6{,}37_8$ $8{,}42_8$	$1{,}66_2$ $1{,}39_5$ $1{,}19_2$ $1{,}54_3$	$80{,}1_5$ $79{,}4_1$ $79{,}7_9$ $79{,}8_0$	$79{,}7_9$	$+0{,}4_5$ $-0{,}4_8$ $0{,}0$ $+0{,}0_1$	$78{,}0_7$	$+2{,}2_9$
35,00	$4{,}95_7$ $7{,}92_4$ $5{,}09_8$ $9{,}40_9$	$1{,}19_7$ $1{,}89_9$ $1{,}22_2$ $2{,}27_9$	$102{,}8_6$ $102{,}1_0$ $102{,}0_7$ $103{,}2_2$	$102{,}5_5$	$+0{,}3_0$ $-0{,}4_4$ $-0{,}4_7$ $+0{,}6_5$	$102{,}4_5$	$+0{,}1_0$
39,98	$8{,}03_4$ $6{,}20_0$ $7{,}07_7$ $6{,}87_8$ $8{,}78_8$ $19{,}20_0$	$2{,}53_2$ $1{,}95_3$ $2{,}22_5$ $2{,}15_6$ $2{,}76_9$ $6{,}02_5$	$134{,}5_7$ $134{,}2_1$ $133{,}9_5$ $133{,}5_5$ $134{,}4_2$ $133{,}6_4$	$134{,}0_5$	$+0{,}3_1$ $+0{,}1_2$ $-0{,}0_7$ $-0{,}3_7$ $+0{,}2_8$ $-0{,}3_0$	$133{,}5_1$	$+0{,}4_9$
44,75	$5{,}63_8$ $6{,}57_4$ $7{,}51_2$ $5{,}09_2$ $6{,}82_8$ $15{,}13_5$	$2{,}27_5$ $2{,}66_1$ $3{,}02_7$ $2{,}01_8$ $2{,}73_0$ $6{,}13_2$	$171{,}8_8$ $172{,}3_8$ $171{,}6_4$ $168{,}7_8$ $170{,}3_3$ $172{,}5_9$	$171{,}2_7$	$+0{,}3_6$ $+0{,}6_5$ $+0{,}2_2$ $-1{,}4_5$ $-0{,}5_5$ $+0{,}7_7$	$170{,}7_0$	$+0{,}3_3$

* Die Zahlenwerte entnahmen wir den aus den Mittelwerten der Literaturangaben[10, 12] dargestellten log $p-{}^1/_T$-Diagrammen.

Reagenzien

0,1-n $K_2Cr_2O_7$-Lösung in 73%iger Schwefelsäure[7],
Kaliumhydrogencarbonat, fest, große Kristalle,
Kaliumjodid, fest,
0,1-n $Na_2S_2O_3$-Lösung,
1%ige Kartoffelstärkelösung mit 0,1% Salicylsäure konserviert.

Tabelle 2. Tensionsmessung von absol. Methanol ($d_{20°} = 0{,}79163$)

Temperatur °C	Einwaage von Luft-Dampf-Gemischen ml N. Z.	Verbraucht 0,1-n $K_2Cr_2O_7$-Lösung ml	Dampfdruck mm Hg	Mittelwert mm Hg	Abweichung vom Mittelwert Δ%	Dampfdruck (Literatur*) mm Hg	Abweichung der Mittelwerte Δ%
20,30	$15{,}78_4$	$5{,}67_3$	$102{,}0_6$	$101{,}6_7$	$+ 0{,}3_8$	$96{,}4_9$	$+ 5{,}3_7$
	$13{,}38_8$	$4{,}80_9$	$101{,}8_1$		$+ 0{,}1_4$	$97{,}7_3$	$+ 4{,}0_4$
	$12{,}21_2$	$4{,}36_1$	$101{,}4_0$		$- 0{,}2_7$		
	$14{,}68_2$	$5{,}24_4$	$101{,}4_2$		$- 0{,}2_5$		
30,20	$6{,}21_4$	$3{,}66_1$	$167{,}4_0$	$168{,}3_3$	$- 0{,}5_5$	$161{,}6_2$	$+ 4{,}0_4$
	$7{,}88_9$	$4{,}68_6$	$168{,}8_1$		$+ 0{,}2_8$	$162{,}3_7$	$+ 3{,}6_9$
	$4{,}48_5$	$2{,}64_9$	$167{,}8_6$		$- 0{,}2_8$		
	$8{,}92_9$	$5{,}31_8$	$169{,}2_4$		$+ 0{,}5_4$		
34,90	$6{,}13_9$	$4{,}54_9$	$210{,}3_7$	$209{,}6_2$	$+ 0{,}3_6$	$203{,}8_5$	$+ 2{,}8_3$
	$6{,}75_7$	$4{,}99_8$	$210{,}0_1$		$+ 0{,}1_8$	$204{,}2_0$	$+ 2{,}6_6$
	$6{,}45_7$	$4{,}77_1$	$209{,}7_8$		$+ 0{,}0_8$		
	$5{,}24_7$	$3{,}86_2$	$209{,}0_0$		$- 0{,}2_9$		
	$5{,}95_4$	$4{,}38_1$	$208{,}9_2$		$- 0{,}3_3$		
44,10	$4{,}68_7$	$5{,}25_5$	$318{,}3_1$	$319{,}0_1$	$- 0{,}2_2$	$315{,}5_0$	$+ 1{,}1_1$
	$2{,}74_5$	$3{,}06_2$	$316{,}7_6$		$- 0{,}7_0$	$315{,}0_0$	$+ 1{,}2_7$
	$5{,}30_1$	$6{,}01_0$	$321{,}9_6$		$+ 0{,}9_2$		

* Die Zahlenwerte entnahmen wir den aus den Literaturangaben[10, 12] dargestellten log $p-{}^1/_T$-Diagrammen.

Der Dampfraumapparat wurde zwecks vollständigen Austrocknens auf 50° erwärmt und durch ihn über das Manometer D etwa 5 Stunden lang mit konz. Schwefelsäure getrocknete Luft gesaugt. Als Sperrflüssigkeit verwendeten wir Quecksilber; auch der obere Ableitungshahn war mit einem Quecksilberverschluß versehen. Auf das Ende der Manometerröhre war ein Chlorcalcium-Trockenrohr angesetzt. Unser Apparat tauchte in den in Abb. 4 gezeigten Thermostaten, in dem das Wasser so hoch stand, daß der oben angebrachte schiefe Abschluß unseres hohlen Hahnes noch mindestens 1 bis 2 cm unter Wasser blieb. Das Verschließen der kelchartigen Erweiterung des Hahngehäuses E mit Quecksilber erwies sich als überflüssig, womit auch das Untertauchen des ganzen Gerätes vermieden werden konnte.

Nach fünfstündigem Trocknen stellen wir den Apparat auf die gewünschte Temperatur ein. Nachdem dies erfolgt ist, gießen wir in den Trog des Apparateteiles *C* den zu untersuchenden Äthyl- bzw. Methylalkohol (ca. 30 ml) und warten einige Stunden, bis sich das Gleichgewicht des Systems eingestellt hat. Vor Beginn des Versuches füllen wir in die Reaktorröhre *H* 10,00 ml 0,1-n $K_2Cr_2O_7$-Lösung in der Weise, daß deren Hauptmenge, etwa 8 ml, in den erweiterten Raum des pfeifenartig gebogenen Rohres, der Rest aber ober das Glasfilter gelangt, das wir bis zu etwa 2 cm Höhe mit Glasperlen überdecken. Die Reaktorröhre wird an den Schliff der Kapillare der Ableitungsröhre *F* gesetzt. Die Pfeife wird mit dem Nadelventil bzw. über dieses mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, letztere geöffnet und der Gasstrom mit dem Nadelventil so reguliert, daß man die Gasblasen in der Pfeife noch bequem zählen kann. Gleichzeitig wird der Gasometer unter 1 bis 2 mm Hg Überdruck gestellt. Der Druck wird an dem dem Gasometer nachgeschalteten Manometer kontrolliert. Unter ständiger Überwachung des Druckes führen wir in der beschriebenen Weise so viel Dampf aus dem Dampfraum in die Pfeife, daß von den 10,00 ml $K_2Cr_2O_7$-Lösung wenigstens ein Drittel unverbraucht bleibt. Nur dieses Verhältnis sichert den schnellen Verlauf der Oxydation*. Das in die Ableitungsröhre *F* geführte Gas wird in die Reaktorröhre *H* gespült. Zum Spülen genügen nach unseren Beobachtungen 200 bis 250 ml *von reduzierenden Stoffen freie* Luft.

Nach beendeter Reaktion wird die Reaktorröhre gewechselt und eine neue Bestimmung kann beginnen. Eine Probenahme dauert etwa 20 Minuten.

Der Inhalt der Reaktorröhre wird mit Hilfe eines Gummiballons in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen übergeführt, in die auf 100 bis 150 ml verdünnte Lösung 1 bis 2 g $KHCO_3$ (große Kristalle) gebracht, der befeuchtete Stopfen lose aufgesetzt und der Kolben bis zum Aufhören der Gasentwicklung beiseite gestellt. Nach Zugabe von etwa 0,5 g KJ wartet man 5 Minuten und titriert das ausgeschiedene Jod. Als Indikator wird Stärkelösung verwendet.

1 ml 0,1-n $K_2Cr_2O_7$-Lösung entspricht 1,1517 mg (log = 06134) Äthylalkohol bzw. 0,5340 mg (log = 72754) Methylalkohol.

Die Tensionswerte berechnen wir aus den Meßergebnissen mit Hilfe folgender Gleichung:

$$p_t = \frac{760^2 \cdot 22{,}416 \cdot n \cdot F \cdot f \cdot T}{273{,}16 \cdot 10\,000 \cdot v \cdot p_{bo}}.$$

* Reagiert Alkohol in der Gasphase und wird der Dampf mit Luft verdünnt durch das Oxydationsmittel geleitet, so verflüchtigt sich das Reaktionsprodukt: die Essigsäure. Dies ist vom Standpunkte der Reaktion vorteilhaft, da so eine weitere Oxydation der Essigsäure vermieden wird. Über die Untersuchung dieser Frage werden *E. Pungor* und *J. Trompler* an anderer Stelle berichten.

Es bedeuten: p_t = Partialdruck des bei $t°$ gesättigten Dampfes.
n = reziproke Wertigkeit des untersuchten Dampfes bei der Bichromatreaktion.
F = ml verbrauchte 0,1-n $K_2Cr_2O_7$-Lösung.
f = Faktor der 0,1-n $Na_2S_2O_3$-Lösung.
T = Temperatur in $°K$.
v = Volumen des untersuchten Dampfes bei gegebener Temperatur und herrschendem Luftdruck.
p_{bo} = Barometerstand in mm Hg.

Die Ergebnisse der mit Äthylalkohol durchgeführten Versuche sind in Tabelle 1 und graphisch in Abb. 5 dargestellt; die Ergebnisse der Versuche mit Methylalkohol sind aus der Tabelle 2 und der Abb. 5 ersichtlich. In beiden Versuchsreihen benützten wir absoluten Äthyl- ($d_{20°} = 0{,}78943$) bzw. Methylalkohol ($d_{20°} = 0{,}79163$). Zur Entfernung der letzten Wasserspuren erwies sich die Methode *L. W. Winklers*[8] am geeignetsten.

Unsere Versuche beweisen überzeugend, daß man Partialdrucke mit entsprechenden chemischen Reaktionen sehr genau (mit einem Fehler von $\pm$ 0,5%) bestimmen kann. Unsere Tensionsmessungen zeigen bei absolutem Äthylalkohol um etwa 0,5% höhere Werte als die in der Literatur angegebenen[9, 10]. Die Partialdrucke des Methylalkohols sind höher als die Literaturangaben. Bei höheren Temperaturen werden diese Abweichungen immer geringer und werden schließlich mit den Werten der Literatur gleich[9, 10]. Betrachtet man diese Ergebnisse, so liegt die Annahme sehr nahe, daß sich ein Teil der Methylalkoholmoleküle in der Dampfphase in assoziiertem Zustande befindet und erst bei höherer Temperatur die Assoziation auf ein geringes Maß sinkt. Eben auf Grund des Verhaltens von Methylalkohol kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die beim Äthylalkohol beobachteten ständigen Mehrwerte ebenfalls mit einer geringeren Assoziation erklärt werden können.

Jedenfalls scheint das Verfahren zur Bestimmung der Gültigkeitsgrenzen des Raoult- bzw. Daltonschen Gesetzes geeignet. Mit dieser Frage befaßte sich auf Grund der Beobachtungen *L. W. Winklers* sein Sohn *L. T. Winkler*[11], indem er den Teildruck des Wasserdampfes in Gegenwart verschiedener Gase untersuchte. Praktischen Wert kann das Verfahren bei der Bestimmung der Daten zur Berechnung der sogenannten Tellerzahl erlangen.

Zusammenfassung

Nach einer kritischen Besprechung der Grundprinzipien der allgemein gebräuchlichen Gasanalyse beschreiben Verfasser ein neues Gasmeßgerät, womit nicht nur aus Gasen, sondern auch aus dem Dampfraum heterogener Systeme Anteile zur Analyse mit analytischer Genauigkeit ent-

nommen werden können. Die einzelnen Bestandteile der Gase bzw. Dämpfe bestimmen Verfasser aus separaten Gas- bzw. Dampfanteilen. Die Brauchbarkeit des Verfahrens beweisen Verfasser mit den durch chemische Analyse bestimmten Tensionskurven von absolutem Äthyl- bzw. Methylalkohol.

Summary

The paper opens with a critical discussion of the basic principles of gas analysis as employed in general. A new measuring device is then described which permits the taking of portions with analytical exactness from gases and also from the vapor space of heterogeneous systems. The individual constituents of the gases or vapors are determined from separate portions of the gases or vapors. The usefulness of the procedure was demonstrated by means of the tension curves of absolute ethyl and methyl alcohol determined by chemical analysis.

Résumé

Après une discussion critique des principes fondamentaux de l'analyse générale des gaz, les auteurs décrivent un nouvel appareil mesureur de gaz qui permet de prélever aux fins d'analyse non seulement des fractions de gaz, mais également des fractions de la phase vapeur de systèmes hétérogènes, avec une précision analytique. Les constituants individuels des gaz ou des vapeurs sont déterminés par les auteurs sur des fractions séparées de ces gaz ou vapeurs. Les auteurs montrent les possibilités d'emploi de la méthode par l'établissement des courbes de tension de vapeur de l'alcool éthylique ou de l'alcool méthylique absolus par l'analyse chimique.

Diskussion

H. *J. Fischer* (Frankfurt/Main): Sie vergleichen einerseits Dampfdruck mit Konzentrationen. Im anderen Fall analysieren Sie nach Ihrer Methode den Inhalt.

H. *E. Schulek:* Und dieser wird umgerechnet.

H. *J. Fischer:* Ja, aber diese Untersuchung ist doch nur dann durchführbar, wenn man etwas über den Assoziationsgrad des Gases weiß, bzw. umgekehrt.

H. *E. Schulek:* Es wird angenommen, daß das Avogadrosche Gesetz gilt. Auf dieser Basis errechnen wir die Konzentration.

H. *J. Fischer:* Ist man berechtigt anzunehmen, daß im Gaszustand keine Assoziation, keine Molekülbildung stattfindet? Das müßte man direkt messen.

H. *E. Schulek:* Das sollte man, aber es ist unmöglich.

H. *K. Peters* (Wien): Wäre dies nicht doch durch sehr genaue Druckmessung möglich?

H. *E. Schulek:* In diesem Fall ist das ganz unmöglich. Es gibt zwar Methoden, wie die sogenannte Durchströmungsmethode; diese gelten aber nicht für heterogene Systeme.

H. *J. Fischer:* Es handelt sich aber doch um recht erhebliche Fehler von 1 oder 2%. Die Gasdichte kann man doch mit dieser Genauigkeit bestimmen.

H. *E. Schulek:* Wie aber sollte man die Dichte im Dampfraum eines heterogenen Systems messen?

Literatur

[1] *L. W. Winkler*, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Stuttgart: F. Enke. 1931. S. 25.

[2] *F. Bayer*, Gasanalyse, 2. Aufl. Stuttgart: F. Enke. 1941. S. 244.

[3] *E. Schulek* und *E. Pungor*, Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 213 (1950).

[4] *E. Schulek* und *E. Pungor*, Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 250 (1950).

[5] *E. Schulek* und *E. Pungor*, Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 396 (1950).

[6] *E. Schulek* und *E. Pungor*, Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 397 (1950).

[7] *E. Schulek* und *P. Rózsa*, Z. analyt. Chem. **117**, 400 (1939). *E. Schulek* und *E. Szeghö*, Z. analyt. Chem. **123**, 270 (1941).

[8] *L. W. Winkler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3612 (1905).

[9] *E. F. Fiock, D. C. Ginnings* und *W. B. Holton*, Bur. Stand. J. Res. **6**, 895 (1931).

[10] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer-Verlag. 1943. S. 1396.

[11] *L. T. Winkler*, Mitteilungen der Ungarischen Landesanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus. Budapest, Neue Reihe No. 8. S. 34.

[12] *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen. Ergbd. III. Berlin: J. Springer. 1936. S. 2454.

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe an der Technischen Hochschule in Wien

Über die Anwendung des Gegenstromprinzips in der Mikrogasanalyse

Von

Kurt Peters

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 12. Mai 1955)

Bei Versuchen über die mechanochemische Zersetzung und Oberflächendissoziation von Carbonatmineralien[1] ergab sich die Notwendigkeit, außerordentlich kleine Kohlendioxydmengen, die von einem inerten Gasstrom bei der Zersetzung der Carbonate bei sehr niedrigen Temperaturen zwischen 20° und 100° C mitgetragen werden, fortlaufend quantitativ zu erfassen. Es hatte sich gezeigt, daß ein qualitativer Nachweis sehr einfach durch die Trübung einer kleinen Menge Barytlauge in einem Blasenzähler möglich war. Für die quantitative Bestimmung erwiesen sich aber alle in der Literatur beschriebenen Methoden als unzureichend oder als zu kompliziert.

In der Verfahrenstechnik der chemischen Industrie bedient man sich mit bestem Erfolg seit sehr langer Zeit zur quantitativen Absorption kleiner löslicher Beimengungen aus Gasen des Gegenstromprinzips: Das aufwärtsströmende Gas wird mit dem abwärtsfließenden Absorptionsmittel im Gegenstrom so „ausgewaschen", daß das Gas am Eingang, wo es relativ viel lösliche Bestandteile enthält, mit verbrauchtem oder gesättigtem Absorptionsmittel zusammentrifft und auf dem Weg durch den Waschturm immer mehr an löslichen Bestandteilen verarmt, um vor dem Verlassen des Apparates mit ganz frischer Absorptionslösung in Berührung zu kommen, die alles Lösliche quantitativ absorbiert.

Die meisten in der Gasanalyse üblichen Absorptionsmethoden arbeiten zur vollständigen Auflösung des zu bestimmenden Gasbestandteiles mit einem sehr großen Überschuß an Absorptionsflüssigkeit, wie z. B. bei den üblichen Absorptionspipetten, Waschflaschen oder Zehnkugelrohren.

Wenn die absorbierte Gasmenge aber zu klein ist, um volumetrisch erfaßbar zu sein, oder wenn die Menge der zur Absorption verwendeten Flüssigkeit zu groß ist, um aus der Veränderung ihrer Eigenschaften quantitative Schlüsse auf die Art und Menge der gelösten Gase zu ziehen, so führt die Anwendung des Gegenstromprinzips mit wenigen Tropfen Absorptionsmittel zu sehr brauchbaren Analysenmethoden.

Die im folgenden beschriebene Arbeitsweise mit dem „Gegenstrom-Tropfenrohr" genügt zur quantitativen und kontinuierlichen Analyse löslicher Bestandteile in Gasströmen in vielen Fällen allen Anforderungen hinsichtlich Genauigkeit, Schnelligkeit und Einfachheit.

Für den *qualitativen* Nachweis von Spuren gasförmiger Stoffe, die durch Absorption in der Lösung eine Trübung oder Verfärbung eines Indikators bewirken können, ist schon vor langer Zeit von *Feigl* und *Krumholz*[2] ein Mikroapparat (Abb. 1) angegeben worden, bei dem in einem kleinen Gefäß von wenigen Milliliter Inhalt, in dem das fragliche Gas entwickelt wird, an einer kleinen Glaskugel ein Tropfen Absorptionsflüssigkeit hängt.

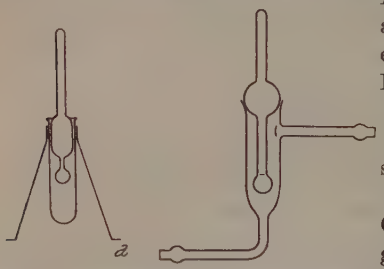


Abb. 1. Tropfenapparat nach *Feigl* und *Krumholz*

Wenn an diesem Mikroapparat Gaszu- und -ableitungsröhrchen angebracht sind, wie aus Abb. 1*b* ersichtlich*, so ist er auch für den qualitativen Nachweis von Spuren reaktionsfähiger Bestandteile in strömenden Gasen geeignet, sofern die Raumluft nicht selbst Beimengungen der gleichen Art enthält.

Um die Absorption von sehr kleinen Mengen Kohlendioxyd aus einem Gasstrom kontinuierlich und quantitativ zu gestalten, waren folgende Anforderungen zu erfüllen:

1. das Absorptionsmittel mußte sehr verdünnt sein und unter sorgfältigem Ausschluß von Luft gehandhabt werden;

2. das Absorptionsmittel sollte eine gute Löslichkeit für Kohlendioxyd haben und einen deutlichen Farbumschlag bei Sättigung zeigen, der gut sichtbar gemacht werden mußte;

3. wegen der geringen zu erwartenden Kohlendioxydmengen sollte mit einer sehr kleinen, möglichst nur wenige Tropfen betragenden Menge Absorptionsmittel gearbeitet werden.

Die Anwendung des technisch bewährten Gegenstromprinzips schien

* Die Überlassung solcher Apparate aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien verdanke ich Herrn Prof. Dr. *R. Strebinger*.

zur Entwicklung einer Methode der Mikrogasanalyse, die obigen Anforderungen entspricht, sehr geeignet.

Zu diesem Zweck wurde zunächst in einfachster Glasbläserarbeit das in Abb. 2 rechts dargestellte „Zehntropfenrohr" gebaut. Es genügte bereits weitgehend den gestellten Anforderungen und konnte zur quantitativen Klärung einiger mechanochemischer Probleme benutzt werden[3].

Dieser neuen mikroanalytischen Methode liegt folgende Arbeitsweise zugrunde:

Durch einen unteren seitlichen Ansatz *3* des „Gegenstromrohres" wird das zu untersuchende Gas bei gewöhnlichem Druck in langsamem Strom eingeleitet und verläßt das Rohr durch den oben seitlich angebrachten Stutzen *4*. Die Menge dieses Gases wird in üblicher Weise z. B. durch ein Strömungsmanometer oder dadurch gemessen, daß man das Gas hinter dem Absorptionsrohr in einer Mariotteschen Flasche sammelt, bei der man die ausfließende Menge Sperrflüssigkeit mißt.

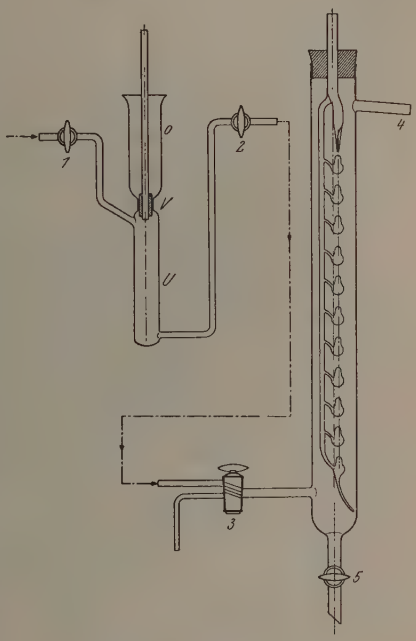


Abb. 2. Zehntropfenrohr

In dem Gegenstromrohr befinden sich, wie aus der Zeichnung ersichtlich, übereinander an einem Glasstab befestigt, 10 tropfenförmige Glaskörper. Durch ein zu einer Spitze ausgezogenes Zuleitungsrohr am oberen Ende hat man die Möglichkeit, aus einer Dosiervorrichtung mit Mikrobürette kontinuierlich unter vollkommenem Ausschluß von Außenluft genau gemessene, sehr kleine Mengen Absorptionsmittel so einfließen zu lassen, daß an jedem der 10 Glastropfen ein Tropfen der mit einem Indikator angefärbten Absorptionsflüssigkeit hängt. Wenn durch die zufließende Absorptionsflüssigkeit der am obersten Glaskörper hängende Tropfen so groß wird, daß er abtropft, dann wird der am zweiten Glaskörper hängende Tropfen verdrängt usw., so daß der Eindruck entsteht, daß ein Tropfen wie an einer Leiter herunterklettert, so daß schließlich von dem untersten Glaskörper ein Tropfen Absorptionsflüssigkeit herunterfällt.

Man kann nun die Menge der zutropfenden Absorptionsflüssigkeit so einstellen, daß z. B. eine durch Phenolphthalein rot gefärbte 0,01-n Natriumcarbonatlösung während des Heruntertropfens durch die Absorption des aus dem strömenden Gas absorbierten Kohlendioxyds vollkommen entfärbt wird. Das Verhältnis der Geschwindigkeit des Gasstromes zur Menge der zutropfenden Absorptionsflüssigkeit läßt sich dabei sehr einfach so einregulieren, daß sich ein stationärer Zustand einstellt, bei dem die obersten Tropfen in der Röhre immer rot sind, nach unten zu blasser werden und der unterste vollkommen farblos abtropft.

Mit dieser Anordnung konnte in sehr einfacher Weise der zeitliche Verlauf der bei der mechanochemischen Zersetzung von Carbonatmineralien entwickelten, sehr kleinen Kohlendioxydmengen studiert werden. Bruchteile von hundertstel Millilitern Kohlendioxyd waren noch einwandfrei erfaßbar.

Zu diesem Zweck wurden gasdicht gemachte Kugelmühlen mit Gaszu- und -ableitungen versehen und mit einem Strom von kohlendioxydfreiem Wasserstoff oder Stickstoff gespült, der anschließend das „Zehntropfenrohr" passierte. Auch die Oberflächendissoziation von Carbonatmineralien wurde mit Hilfe dieser Methode näher untersucht. Das z. B. in einer Reibschale frisch zerkleinerte Carbonatmineral wurde in den oberen Teil O des in Abb. 2 gezeichneten U-Rohres eingefüllt und nach Schließen des Hahnes *2* und leichtem Öffnen des Gummiverschlusses *V* durch Spülen mit CO_2-freiem Wasserstoff von atmosphärischer Luft befreit. Dann wurde der Verschluß *V* voll geöffnet, so daß das Carbonatpulver in das U-Rohr fiel, das Ventil *V* geschlossen und Hahn *2* geöffnet. Das bei Hahn *3* in das Zehntropfenrohr einströmende Gas konnte nun nur Kohlendioxyd enthalten, das vom Carbonat bei Raumtemperatur abdissoziiert war. Der große Einfluß der Temperatur auf diese Reaktion konnte durch Eintauchen des Rohres *U* in warmes Wasser untersucht werden. Bei sehr sorgfältig ausgeführten Vergleichsversuchen mit Luft, die etwa 0,03 Vol.-% Kohlendioxyd enthält, hat sich bald gezeigt, daß die Absorption manchmal nicht ganz vollständig ist, sondern daß z. B. nur etwa 90 bis 95% des Kohlendioxyds analytisch erfaßt wurden und 5 bis 10% verlorengingen, wie durch einen nachgeschalteten Blasenzähler mit Barytlauge an der Trübung zu erkennen war. Auch mit zwei hintereinander geschalteten Zehntropfenrohren war die Absorption noch nicht ganz vollständig. Es wurden deshalb gemeinsam mit *W. Löffler*[4] Untersuchungen zur Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei der Gasabsorption in Flüssigkeiten nicht, wie vielfach angenommen wird, der Absorptionsvorgang an der Oberfläche ist, sondern daß die Diffusion bzw. Durchmischung der Flüssigkeit unter Umständen der langsamste und damit der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist.

Man kann dies sehr schön bei großen frei hängenden Tropfen Natriumcarbonatlösung beobachten, die mit Phenolphthalein rot gefärbt sind. Hängt man einen solchen Tropfen an einen entsprechend geformten Glaskörper in einen sehr langsamen Luftstrom, so sieht man, wie bei dem Tropfen zunächst eine äußere Schicht blasser und schließlich farblos wird, während noch lange Zeit im Inneren ein rot gefärbter Kern erhalten bleibt. Je größer der verwendete Tropfen ist, um so deutlicher zeigt sich das beschriebene Phänomen.

Kleine Tropfen absorbieren, wie man übrigens schon seit langem weiß, sehr viel schneller als große. Dieser Effekt wurde bisher meist der größeren spezifischen Oberfläche der kleineren Tropfen und der damit vergrößerten Oberflächenabsorption zugeschrieben. Dieser Effekt wird aber überlagert von den Diffusionsvorgängen in der Flüssigkeit, die sehr langsam sind und für den Gesamtvorgang geschwindigkeitsbestimmend werden können, wenn keine starke Konvektion vorhanden ist. Man muß deshalb bestrebt sein, der Absorptionsflüssigkeit nicht nur eine möglichst große Oberfläche, sondern auch eine möglichst geringe Schichtdicke zu geben, sie also nach Möglichkeit in einen sehr dünnen Film aufzulösen.

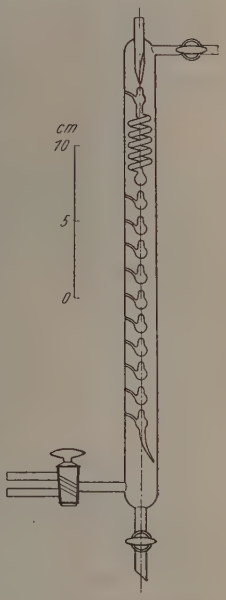


Abb. 3. Erstes Modell ein „Spiraltropfrohre "

Auch der Diffusionsweg des Gases im Gegenstromrohr zum Absorptionsmedium ist von großem Einfluß auf die Absorptionsgeschwindigkeit und, wie erwartet, haben Versuche ergeben, daß kleinere Rohrdurchmesser wesentlich günstiger sind als große. Die Tropfkörper aus Glas wurden deshalb, um Raum zu sparen, wie aus Abb. 3 ersichtlich, direkt an der Glaswand angeschmolzen. Eine nachgeschaltete Spirale, wie sie in der Abb. 3 oben zu sehen ist, an der die Absorptionsflüssigkeit als Film herunterfließt, hat den Absorptionseffekt ganz wesentlich verbessert.

Die Absorption an kleineren Tropfen und an dem Flüssigkeitsfilm an der Glasspirale erwies sich als so viel besser als bei den einfachen Tropfkörpern, daß es mitunter vorkam, daß sich der oberste an der Spirale hängende Tropfen früher entfärbte als die darunter hängenden Tropfen.

Es wurde deshalb schließlich als endgültiges Modell ein Apparat gebaut, bei dem jeder einzelne Tropfkörper aus einer kleinen Glasspirale besteht, wie sie in Abb. 3 oben dargestellt ist, an der die Absorptionsflüssigkeit als Film herunterläuft und die jeweils in einem Glas-

tropfkörper endet, an dem sich der Flüssigkeitstropfen sammelt, so daß man an zehn untereinander angeordneten Stellen in dem Apparat sehr deutlich die Verfärbung des Indikators verfolgen kann.

Mit diesem Spiraltropfrohr ist eine quantitative Absorption auch kleinster löslicher Verunreinigungen in Gasen gewährleistet. Es wurden bisher folgende vier quantitativen Analysenverfahren ausgearbeitet.

1. Die Absorption von Kohlendioxyd aus Luft oder anderen Gasen mit alkoholischer Barytlauge.

2. Die Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft. Diese wird in genau der gleichen Weise durchgeführt wie die Kohlendioxydbestimmung, nur mit dem Unterschied, daß die Luft vorher über erhitztes Kupferoxyd als Katalysator geleitet wird, um das Kohlenmonoxyd quantitativ zu Kohlendioxyd zu oxydieren.

3. Die Bestimmung von Schwefeldioxyd in Luft.

4. Die Bestimmung des Gesamtschwefels in Brenngasen.

Im letzteren Fall wird das Gas zunächst zusammen mit Sauerstoff verbrannt. Durch eine einfache apparative Anordnung wird dafür gesorgt, daß das Kondenswasser der Verbrennung gemeinsam mit der Titerflüssigkeit in das Zehntropfenrohr eingeführt wird.

Die Genauigkeit dieser analytischen Methode ist außerordentlich hoch und beträgt beispielsweise bei der Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes der Luft weniger als 1 Relativprozent. Schwefeldioxyd in Gasen kann bis zu einer Grenze von 0,0003 mg/l quantitativ erfaßt werden.

Die Anwendung des Gegenstromprinzips mit wenigen Tropfen Absorptionsflüssigkeit für die Mikrogasanalyse wird wohl noch sehr viele Anwendungsmöglichkeiten finden. Man kann die Methode auch in der verschiedensten Weise, besonders durch Kombination mit anderen bekannten physikalischen oder chemischen Methoden weiter ausgestalten. Eine solche Möglichkeit, nämlich die Anwendung der Leitfähigkeitsmethode, wurde näher untersucht, wobei die oben zugeführten und unten am Tropfrohr abgeführten Absorptionsflüssigkeiten ein Mikro-Leitfähigkeits-Gefäßchen passieren, das nur ein Volumen von wenigen Tropfen hat. Es bietet sich so die Möglichkeit, bei konstantem Gasstrom und bei konstanter zutropfender Absorptionsmittelmenge die Leitfähigkeitsdifferenz von zwei Tropfen zur laufenden analytischen Bestimmung der absorbierten Gase zu benutzen. Dieses Verfahren wird es bei Verwendung entsprechender Kompensationsschaltungen wohl auch ermöglichen, Apparate mit direkt anzeigenden oder sogar registrierenden Meßinstrumenten zu bauen. Einzelheiten über die Entwicklungsarbeiten und über die verschiedenen Anwendungen des Gegenstromprinzips in der Mikrogasanalyse werden in dieser Zeitschrift an anderer Stelle veröffentlicht.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß reaktionsfähige Beimischungen, die sich in sehr kleiner Konzentration in strömenden Gasen befinden, quantitativ absorbiert und analytisch erfaßt werden können, wenn man das Gas im Gegenstrom durch ein Zehntropfenrohr leitet, in dem über entsprechend geformte Glaskörper Absorptionsflüssigkeit kontinuierlich nach unten fließt, so daß sich immer nur wenige Tropfen in dem Gegenstromrohr befinden.

Summary

It is shown that reactive admixtures, that are present in very small concentration in flowing gases, can be quantitatively absorbed and determined analytically, if the gas is led counter-current through a ten-dropping tube, in which absorption liquid is continuously run downward over suitably shaped glass bodies, in such manner that only a few drops are ever in the countercurrent.

Résumé

L'auteur montre qu'il est possible d'absorber quantitativement et de déterminer analytiquement des constituants susceptibles de participer à une réaction et qui existent à très faible concentration dans un courant gazeux. A cette fin, on fait circuler le gaz à contre courant dans un tube à 10 gouttes absorbantes dans lequel le liquide d'absorption s'écoule vers le bas de façon continue par l'intermédiaire de petites masses de verre de forme appropriée de sorte que quelques gouttes seulement se trouvent toujours dans le contre courant.

Diskussion

N. N.: Wie bestimmen Sie den Schwefel in der Absorptionslösung?

H. *K. Peters:* Das läßt sich jodometrisch machen.

N. N.: Stören dabei nicht andere Verunreinigungen, die sich in der Luft finden können, etwa organische Stoffe?

H. *K. Peters:* Sie stören ebenso wie bei der Schwefeldioxydbestimmung sonst auch. Unser Verfahren unterscheidet sich ja nur in der Dimension. Man kann aber jede beliebige Reaktion als Grundlage verwenden, bei der ein Farbumschlag eintritt. Man braucht auch nicht einmal einen Farbumschlag. Nur muß die quantitative Absorption des Gases durch die Flüssigkeit gewährleistet sein. Alle analytischen Reaktionen dieser Art können verwendet werden und es treten dabei natürlich auch die gleichen Fehler auf, die zu berücksichtigen sind.

H. *J. Fischer* (Frankfurt/Main): Haben Sie Erfahrung über die Absorption von Schwefeltrioxyd? Und hatten Sie dabei große Schwierigkeiten?

H. *K. Peters:* Schwefeltrioxyd wird ja in Wasser praktisch nicht absorbiert. Man muß da schon Schwefelsäure verwenden, um Absorption zu erreichen. Aber wir haben uns in diesem Zusammenhang nicht damit beschäftigt. Hier liegt ja das Problem der Aerosole und ihrer Zerstörung vor, das neuerdings offensichtlich beim Kohlendioxyd eine Rolle spielt. Nach den Versuchen von *Kunz*, *Stetter* und *Wagner* gehen Kohlendioxydkerne auch durch konzentrierte Kalilauge. Ebenso kann man auch Schwefeltrioxyd durch konzentrierte Kalilauge leiten, ohne daß es absorbiert wird. Vielleicht kann man die Frage mit unserer Apparatur untersuchen.

H. *J. Fischer:* Eben, es ist ja doch ein Diffusionsproblem. Die Diffusion der größeren Schwefeltrioxydpartikel ist zu gering. Sie verläuft für die Absorption zu langsam. Da Sie aber hier so extrem große Oberflächen haben, besteht immerhin die Chance, daß eine wirksame Absorption eintreten könnte.

H. *K. Peters:* Das ist eine sehr gute Anregung.

H. *H. Stratmann:* Sie sprachen davon, daß Sie 3,5 μg Schwefeldioxyd in der Atmosphäre bestimmen können. Ist das die untere Grenze? Für diesen Zweck ist die Bestimmung von 0,01 μg Schwefeldioxyd erforderlich denn mehr als 0,1 μg kommt in der Atmosphäre kaum vor. Von amerikanischer Seite wird die Schwefeldioxydbestimmung acidimetrisch vorgenommen, neuerdings auch durch eine Leitfähigkeitsmethode mit Wasserstoffperoxyd, wobei aber nur die Bildung von Schwefelsäure durch Differenzleitfähigkeitsmessung bestimmt wird, wobei man annimmt, 0,18 μl in der Atmosphäre messen zu können. Wir wählen daher den Weg über die Adsorption an aktiven Oberflächen, und zwar an Silikagel. So ist es möglich, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd quantitativ zu adsorbieren und nachher sogar partiell zu reduzieren und damit auch partiell zu bestimmen.

H. *K. Peters:* Diese Adsorptionsmethoden gehen an sich sehr gut. Sie haben nur den Nachteil, daß bei Verwendung von hochaktivem Silikagel nebenbei auch Sauerstoff adsorbiert wird, so daß eine katalytische Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd unvermeidlich wird.

N. N.: Ich möchte mich nach der Zeitersparnis erkundigen. Sie sagten, eine Bestimmung dauere nur wenige Minuten.

H. *K. Peters:* Zur Kohlendioxydbestimmung nach *Pettenkofer* sind etwa 20 Minuten erforderlich. Einzelbestimmungen nach unserem Verfahren dauern etwa 5 bis 10 Minuten. Bei kontinuierlichen Reihenuntersuchungen kann man, wenn die Tropfgeschwindigkeit einmal eingestellt ist, jede Minute ein Untersuchungsergebnis erhalten. Die Schwankungen des Kohlendioxydgehaltes der Luft im Freien lassen sich auf diese Art gut verfolgen. Man kann auch das Kohlenoxyd bestimmen, indem man es vorher über Kupferoxyd oxydiert.

Literatur

[1] *K. Peters*, Anz. Österr. Akad. Wiss., mathem.-naturwiss. Kl. Nr. 10 (1953).

[2] *F. Feigl*, Spot Tests. Bd. 2. Amsterdam: Elsevier. 1954. S. 40; *F. Feigl* und *P. Krumholz*, Mikrochem. Pregl-Festschrift 77 (1929).

[3] *A. Gey*, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Wien. 1953.

[4] *W. Löffler*, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Wien. 1954.

Aus der Kohlenstoffbiologischen Forschungsstation e. V. Essen

Mikroanalytische Bestimmung verschiedener Schwefelverbindungen in Gasen und in festen Stoffen*)

Von

H. Stratmann

Mit 4 Abbildungen

(Eingelangt am 16. Juli 1955)

Bei der Bestimmung kleinster Schwefelmengen in Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen ist schon mehrfach die Reduktion zu Schwefelwasserstoff angewandt worden, da dieser unter geeigneten Bedingungen noch in sehr geringen Mengen nachweisbar ist[1, 2, 3, 4]. Auf diese Weise wird der quantitative Schwefelnachweis auf eine Schwefelwasserstoffbestimmung zurückgeführt, für die in der Bildung von Molybdänblau speziell für mikroanalytische Untersuchungen eine brauchbare Reaktion gefunden wurde[5, 6]. Die Reagenslösung, die aus einer 2%igen Lösung von Ammoniummolybdat in 0,4-n Schwefelsäure besteht, färbt sich durch Schwefelwasserstoff sofort blau. Die Anfärbung erreicht nach 15 bis 20 Minuten ein Maximum und ist unter normalen Bedingungen stabil, so daß sehr gut eine kolorimetrische oder photometrische Auswertung zwischen 5700 und 5900 Å erfolgen kann[6]. Die quantitative Nachweisgrenze dieser Reaktion liegt bei 0,02 μg S/ml Reagenslösung.

Um Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff überzuführen, können die verschiedensten Reduktionsverfahren angewandt werden, wodurch unter Umständen eine selektive Bestimmung verschiedener Bindungsformen des Schwefels ermöglicht wird. Für die Bestimmung von Schwefeldioxyd in Gasen, z. B. in Rauchgasen, kann die Reduktion durch eine salzsaure Zinn(II)chloridlösung wie folgt vorgenommen werden (siehe Abb. 1): Eine bestimmte Menge der Gasprobe (bei Rauchgasen genügen 100 bis 500 cm³) wird durch zwei mit je 50 ml $SnCl_2$-Lösung (100 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ + 600 ml conc. Salzsäure + 400 ml Wasser) be-

* Vorläufige Mitteilung unter Vorbehalt einer späteren Veröffentlichung in dieser Zeitschrift.

schickte Frittenwaschflaschen und anschließend durch eine Waschflasche mit der oben beschriebenen Reagenslösung gesaugt. Der Nachweisbereich kann durch die Wahl geeigneter Probevolumen und Reagenslösungs-

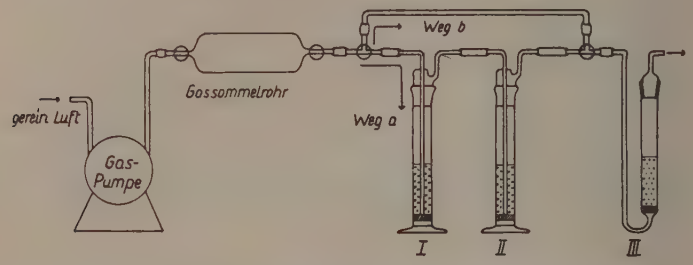


Abb. 1. Bestimmung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff in Gasen
Gefäßfüllungen I, II: 5 g $SnCl_2.2H_2O$ + 30 ml HCl (1,19) + 20 ml H_2O
III: Reagenslösung (3% $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ in 0,4-n H_2SO_4)
Bestimmung der Summe SO_2 + H_2S: Weg a
H_2S-*Bestimmung:* Weg b
Bestimmungsgrenze: 0,02 g S/ml Reagenslösung

mengen beliebig verändert werden. Die Operation dauert 10 Minuten, so daß einschließlich einer Wartezeit von 15 Minuten bis zur kolorimetrischen Bestimmung etwa 30 Minuten benötigt werden. Da hierbei nur SO_2 reduziert wird, kann auf diese Weise der Gehalt eines Rauchgases an SO_2 + H_2S ermittelt werden. Zur selektiven Bestimmung von Schwefelwasserstoff genügt es, das zu untersuchende Gas unmittelbar durch die Reagenslösung zu saugen, da unter diesen Bedingungen die Bildung von Molybdänblau durch Schwefeldioxyd nicht gestört wird[6].

Es ist also möglich, Schwefelwasserstoff direkt und Schwefeldioxyd indirekt in Rauchgasen zu bestimmen. Diese Methode wurde schon häufig bei der Untersuchung von Rauch- und Abgasen angewandt und hat sich ausgezeichnet bewährt. Aber auch in anderen Gasen, z. B. Heizgasen, ist eine direkte Schwefelwasserstoff-Bestimmung auf diese Weise möglich.

Zur Ermittlung des Gesamtschwefelgehaltes in Gasen muß die Reduktion zu Schwefelwasserstoff auf eine andere Art vorgenommen werden, und zwar an einem Platinkontakt durch Wasserstoff bei höheren Temperaturen (siehe Abb. 2). Enthält das zu untersuchende Gas wie z. B. die atmosphärische Luft nur Spuren von Schwefelverbindungen, so müssen diese zunächst angereichert werden, was zweckmäßigerweise durch Adsorption an Silikagel erfolgt. Die adsorbierten Schwefelverbindungen werden im Wasserstoffstrom bei 400° C desorbiert und teilweise reduziert. Die vollständige Reduktion findet jedoch erst an einem auf ca. 700° C erhitzten Platinkontakt statt. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird zusammen mit dem Trägergas durch die Reagenslösung gesaugt[7].

Abgesehen davon, daß in Kombination mit dem beschriebenen

Zinn(II)chlorid-Verfahren eine Unterteilung in Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd bzw. Restschwefel im Analysenergebnis möglich ist, gelingt es auch, die einzelnen adsorbierten Schwefel-

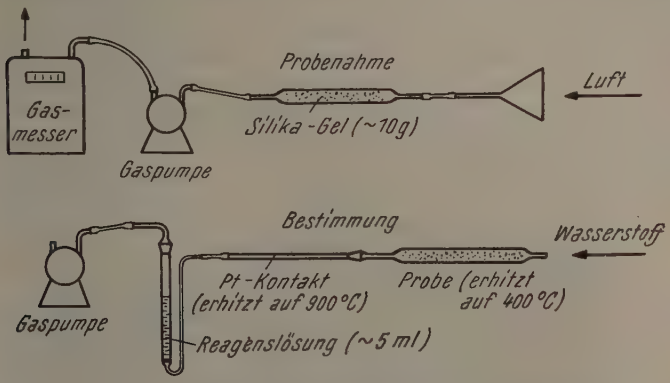


Abb. 2. Apparatur zur Mikro-Schwefelbestimmung in der Atmosphäre

verbindungen unter bestimmten Temperaturbedingungen partiell zu reduzieren und damit direkt selektiv zu bestimmen. Allerdings sind zur Zeit die Veränderungen bei der Adsorption und besonders die Umsetzungen zwischen den einzelnen schwefelhaltigen Bestandteilen (z. B. H_2S und SO_2) während der Adsorptionsphase noch nicht vollständig geklärt.

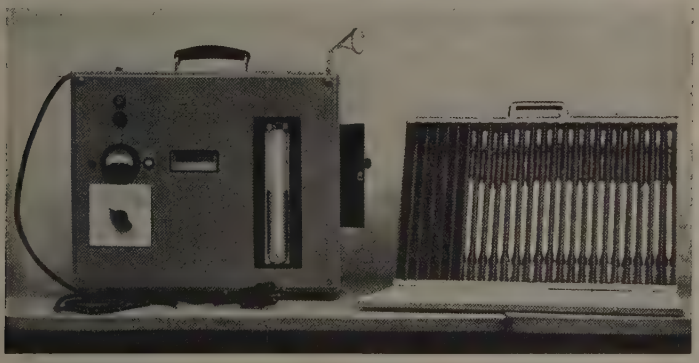


Abb. 3. Probenahme-Apparatur zur Mikro-Schwefelbestimmung in Gasen

Das Adsorptionsverfahren ist wiederholt zur Bestimmung geringster Mengen Schwefel (besonders SO_2) in der Atmosphäre mit sehr gutem Erfolg eingesetzt worden[8]. Mit einem eigens dafür entwickelten Probenahmegerät (siehe Abb. 3) können an jedem beliebigen Geländepunkt

innerhalb von 8 bis 10 Minuten Luftproben entnommen werden. Für eine quantitative SO_2- bzw. Schwefelbestimmung reichen 20 bis 30 l Luft aus, wobei die relative Nachweisgrenze bei 0,005 μg SO_2/l Luft liegt[7].

Zur Bestimmung verschiedener Bindungsformen des Schwefels in Lösungen oder in festen Substanzen können die beschriebenen Verfahren ebenfalls eingesetzt werden. Der als Sulfid oder Sulfit vorliegende Schwefel kann in der Weise bestimmt werden, daß man die zu untersuchende Substanz in einer salzsauren Zinn(II)chloridlösung zersetzt, wobei aus Sulfiden und Sulfiten Schwefelwasserstoff entwickelt wird, der wiederum durch die Molybdänblau-Reaktion bestimmt wird (siehe Abb. 4). Zersetzt man

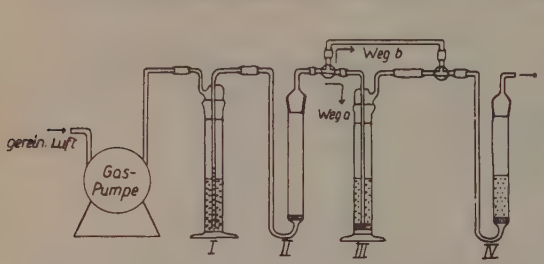


Abb. 4. Bestimmung von S^{4+} und S^{2-} in Flüssigkeiten und festen Substanzen

die Substanz nur durch Salzsäure, so wird aus den Sulfiden H_2S und aus den Sulfiten SO_2 entwickelt. Erfaßt wird aber nur H_2S, so daß Schwefeldioxyd als Differenz aus der ersten und zweiten Messung ermittelt werden kann. Diese Methode wurde wiederholt bei Flugstaubuntersuchungen angewandt, um die Adsorption und Einbindung von SO_2 bzw. H_2S festzustellen.

Auch bei der Bestimmung des Sulfat- bzw. Gesamtschwefels in Lösungen oder festen Stoffen muß die Reduktion zu H_2S im Wasserstoffstrom vorgenommen werden. Eine möglichst kleine Substanzmenge wird in einem Platinschiffchen eingewogen und in einem Quarzrohr, das einen Platinkontakt enthält, auf ca. 700° C erhitzt. Dabei werden auch die Sulfate quantitativ reduziert und H_2S entwickelt, das in üblicher Weise bestimmt wird. Nach dieser Methode kann mit Sicherheit 0,1 μg S erfaßt werden (siehe Tab. 1); bei Parallelproben treten Schwankungen in der Größenordnung von $\pm$ 1% auf. Auf die gleiche Art kann der Gesamtschwefel in organischen Substanzen bestimmt werden (siehe Tab. 2). Auch hier liegen die Analysenergebnisse recht gut, sogar dann, wenn schwefelfreie Zumischungen von Kohlehydraten bis zur 1000fachen Menge des Schwefelgehaltes angewandt werden*). Durch partielle Reduktion

* Vorläufige Mitteilung aus der demnächst an der Technischen Hochschule Aachen erscheinenden Dissertation von *Th. Lukas*.

gelingt es auch hier, organisch gebundenen Schwefel neben anorganischem Sulfatschwefel zu bestimmen.

Tabelle 1. Schwefelbestimmung in Sulfatlösungen.

Einwaage mg	Gegeben µg S	Gefunden µg S	Fehler %
0,0198 g Na_2SO_4/100 g Lösung			
43,8	1,95	2,00	+2,5
76,2	3,40	3,39	−0,3
102,9	4,59	4,57	−0,4
128,1	5,71	5,74	+0,5
157,7	7,03	7,06	+0,4
164,9	7,34	7,38	+0,5
0,0394 g $MgSO_4$/100 g Lösung			
26,8	2,82	2,85	+1,0
53,0	5,56	5,59	+0,5
53,7	5,64	5,66	+0,4
82,9	8,70	8,81	+1,3
87,2	9,15	9,05	−1,1
0,0368 g $CaSO_4 . 2H_2O$/100 g Lösung			
63,0	4,31	4,43	+2,8
102,1	7,00	6,76	−3,4
0,0278 g $CuSO_4 . 5H_2O$/100 g Lösung			
49,1	1,75	1,73	−1,1
Na_2SO_4, $MgSO_4$ und $CuSO_4$ mit 0,0634 µg S/mg Lösung			
44,5	2,84	2,80	−1,4
59,2	3,76	3,85	+2,4
0,0368 g $CaSO_4 . 2H_2O$ + 0,373 g NaCl/100 g Lösung			
65,6	4,50	4,47	−0,7
0,0368 g $CaSO_4 . 2H_2O$ + 3,73 g NaCl/100 g Lösung			
66,2	4,54	4,59	+1,1

Tabelle 2. Schwefelbestimmung in organ. Verbind.

Gegeben µg S	Gefunden µg S	Fehler %
51,5 mg Methionin/100 g Lösg.		
1,68	1,76	−0,6
2,52	2,49	−1,2
3,95	3,97	+0,5
4,21	4,24	+0,7
5,47	5,47	0
7,15	7,07	−1,1
8,55	8,59	+0,5
26,4 mg Thioharnstoff/100 g Lösung		
2,01	2,05	+2,0
4,68	4,80	+2,6
7,09	7,05	−0,6
10,03	9,93	−1,0
12,9	13,1	+1,5
37,7	37,8	+0,3
53,8	53,6	−0,4
75,3	74,9	+0,5
93,2 mg Sulfosalicylsäure/100 g Lösung		
4,73	4,70	−0,6
6.73	6,66	−1,0
26,4 mg Thioharnstoff + 25,4 mg KJ/100 g Lösung		
6,86	6,75	−1,3
26,4 mg Thioharnstoff + 2150 mg KNO_3/100 g Lösung		
6,86	6,87	+0,15
26,4 mg Thioharnstoff + 3150 mg d-Glucose/100 g Lösg.		
6,86	6,83	−0,4

Zusammenfassung

Sowohl in Gasen als auch in flüssigen und festen Stoffen können die verschiedensten Schwefelverbindungen, durch Wasserstoff an einem Platinkontakt zu Schwefelwasserstoff reduziert, mit Hilfe einer Molybdän-

blau-Reaktion bis zu einer absoluten Menge von etwa 0,1 μg S quantitativ bestimmt werden. Durch Anwendung verschiedener Reduktionsvorgänge ist es in einzelnen Fällen auch möglich, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd sowie Sulfid-, Sulfit-, Sulfatschwefel und organisch gebundenen Schwefel selektiv zu bestimmen.

Summary

The most varied sulfur compounds in gases and also liquid and solid materials can be reduced by hydrogen to hydrogen sulfide on a platinum contact, and then determined by a molybdenum blue reaction. About 0,1 μg sulfur (absolute) can be quantitatively determined. By using various reducing procedures, it is also possible in individual cases to determine selectively hydrogen sulfide, sufur dioxide and sulfur trioxide, as well as sulfide-, sulfite-, and sulfate sulfur, and also organically bound sulfur.

Résumé

Les combinaisons les plus variées du soufre, à l'état gazeux, liquide ou solide, sont réductibles par l'hydrogène en présence d'un contact de platine avec formation d'hydrogène sulfuré qui est ensuite dosé par une réaction au bleu de molybdène. Cette dernière permet de déterminer une quantité de soufre d'environ 0,1 μg. L'emploi de différents processus de réduction permet de doser sélectivement dans quelques cas particuliers, l'hydrogène sulfuré, l'anhydride sulfureux, l'anhydride sulfurique ainsi que le soufre des sulfures, sulfites et sulfates et des combinaisons organiques.

Diskussion

H. *J. Fischer* (Frankfurt/Main): Nach welcher Methode dosieren Sie die Sulfatlösung bei etwa 400°?

H. *H. Stratmann:* Die Sulfate werden zunächst in Wasser verdünnt und dann eingewogen. Natürlich kann man mit entsprechenden Mikrowaagen auch sehr geringe Substanzmengen einwägen, aber in diesem Fall liegen die Einwaagen zwischen 10 und 100 μg. Bei den Lösungen verdampft man zunächst das Wasser, so daß das Salz zurückbleibt. Anschließend wird bei 400° reduziert. Bei Anwesenheit von Platin verläuft die Reduktion mit Wasserstoff oberhalb von 400° glatt und reibungslos.

H. *J. Fischer:* Die Schwefelbestimmung in Synthesegasen ist ja von großem Interesse und die hierfür bekannten Vorschriften sind ziemlich kompliziert. Die Platinspirale, die dabei auf etwa 900° geheizt werden muß, ist schlecht konstant zu halten, und es wird gefordert, daß Wasserdampf anwesend ist. Nun, was Sie uns hier gezeigt haben, scheint ja recht einfach zu sein: Sie haben in der Quarzkapillare einen Platindraht und um das Wasser machen Sie sich keine Sorgen.

H. *H. Stratmann:* Ja, weil der Wasserstoff einem Gasometer entnommen wird und daher immer Wasserdampf in einer Menge enthält, die für den geringen Bereich völlig hinreicht. Durch die Empfindlichkeit der Reagenslösung sind wir in der Lage, geringste Schwefelwasserstoffmengen nachzuweisen. Das war bisher nicht möglich. Und bei diesen geringen Mengen — wir halten uns gewöhnlich unterhalb 10 μg Schwefelwasserstoff — reicht die einfache Reduktion an einem Platinkontakt bei wasserdampfbeladenem Wasserstoff aus. — Wir entnehmen den Wasserstoff einem einfachen Wassergasometer,

weil wir nicht mit höherem Druck arbeiten wollen. Bei Entnahme aus einer Druckflasche wäre auch der Druck nicht gut einstellbar. Wir saugen den Wasserstoff an, das liegt im Prinzip der ganzen Apparatur begründet. So kann kein Wasserstoff bei undichten Stellen aus der Apparatur entweichen, es könnte höchstens etwas Luft eingesaugt werden.

H. *S. Gorbach* (Frankfurt/Main): Ich bin erstaunt über die große Genauigkeit, die Sie erzielen. Mit welchem Photometer messen Sie?

H. *H. Stratmann:* Mit dem Elektrokolorimeter Elko II von Zeiss.

H. *S. Gorbach:* Welchen absoluten Fehler hat dieses Instrument?

H. *H. Stratmann:* Bei Meßbereichen über einer Extinktion von 0,1 liegt der Fehler unter 1%.

Literatur

[1] *P. M. Müller*, Angew. Chem. **54**, 37 (1951).
[2] *H. Roth*, Mikrochem. **36/37**, 379 (1951).
[3] *J. K. Fogo* und *M. Popowski*, Analyt. Chemistry **21**, 734 (1949).
[4] *A. T. Cernyj* und *K. V. Podojuikova*, Z. analyt. Chem. **131**, 396 (1951).
[5] *S. L. Malowan*, Z. analyt. Chem. **84**, 209 (1931).
[6] *H. Stratmann*, Mitt. d. Vereinigung d. Großkesselbesitzer **1953**, 396.
[7] *H. Stratmann*, Mikrochimica Acta [Wien] **1954**, 668.
[8] *H. Stratmann*, Mitteilungen der Vereinigung der Großkesselbesitzer **1954**, 705.

Aus dem Institut für Erdölforschung in Brünn, Č. S. R.

Systematische chromatographische Mikroanalyse der Gase

Von

Jaroslav Janák

Mit 5 Abbildungen

(Eingelangt am 14. Mai 1955)

Die Chromatographie als analytischer Behelf erfuhr im Laufe der letzten 20 Jahre eine merkliche Entwicklung und Verbreitung. Die Methodik der chromatographischen Trennung von Gasgemischen gehört jedoch unter die jüngsten Anwendungsformen. Ein sehr wirksamer Trennungseffekt und die Notwendigkeit, nur mit geringen Mengen arbeiten zu müssen, charakterisiert die chromatographische Trennung von Gasgemischen als Halbmikro- und Mikromethode. Ältere Arbeiten, die Adsorptionserscheinungen für die Analyse von Gasgemischen ausnützen, wurden bis zum Jahre 1951 an anderer Stelle zusammengefaßt[5]. Diese Angaben sind durch eine Reihe weiterer Literaturzitate [3, 8, 29, 31, 33—35, 43] zu ergänzen.

Die sich mit der chromatographischen Trennung der Gase und flüchtiger Stoffe befassenden Arbeiten tendieren hauptsächlich nach zwei Richtungen: Einerseits wird die Verdrängungsmethode benützt, wobei die einzelnen Komponenten eines Gasgemisches nacheinander je nach ihrem Adsorptionsvermögen durch eine stärker adsorbierbare Komponente verdrängt werden[3, 6, 8, 16, 29, 31, 33, 34, 41]. Andererseits benützt man die Elutionsmethode, wobei die Bewegung eines bestimmten Gases innerhalb der chromatographischen Säule durch ein strömendes Trägergas verursacht wird. Im ersten Falle werden die Erfahrungen der Frontal- sowie der Verdrängungschromatographie verwendet. Die zweite Möglichkeit bildet einen Spezialtypus der Verteilungschromatographie; es wird die Verteilung des gegebenen Gasgemisches zwischen zwei heterogene Phasen ausgenützt, d. h. zwischen der stationären festen Phase — dem Adsorbenten[1, 4—6, 18—24, 27, 28, 30, 35—37, 39, 43—47] —, oder der statio-

nären flüssigen Phase — einem mit Flüssigkeit beladenen Träger[2, 9, 12–16, 25, 26, 29, 30] und der mobilen Phase — dem Trägergas.

Als Adsorbens werden hauptsächlich Aktivkohle [3, 4, 6, 8, 17, 20, 29, 30, 34, 35], Silikagel [4, 13, 17, 20, 28, 30, 36] und Tonerde [17, 28], als stationäre Flüssigkeitsphase wenig flüchtige Ester der Phthalsäure [2, 25, 30] Kohlenwasserstoffe [2, 13, 25] bzw. polare Lösungsmittel [2, 13] gewöhnlich an Kieselgur verwendet. Als Trägergas dienen Luft [35, 36, 43], Wasserstoff [4, 5, 28, 34], Stickstoff [2, 6, 13, 16, 28–30, 36], Kohlendioxyd [17, 20, 28, 31, 33, 39] u. a. Die Bewegung der Gaszonen innerhalb der chromatographischen Säule wird durch die Temperatur beeinflußt, indem man durch Verschieben eines Ofens [20, 34, 43] oder eines Kühlbades [8, 41] verschiedene Temperaturen einstellt.

Die Bestimmung der Qualität der die chromatographische Säule verlassenden Gase wird meistens indirekt durch Messung der Wärmeleitfähigkeit [2, 3, 5, 6, 8, 28, 29, 30, 34, 51], interferometrisch [31, 33, 34] oder direkt durch chemische Analyse [13, 33, 35] vorgenommen. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme wird aus der Höhe der Elutionsknicke oder durch Planimetrieren der Elutionskurve durchgeführt. Je nach den Besonderheiten der Technik werden von den Autoren auch Spezialausdrücke gebraucht, wie z. B.: „Chromatographie in der Gasphase[10, 27]", „Verteilungschromatographie Gas-Flüssigkeit"[13], „Chromothermographie"[43], „Adsorptionsspektralanalyse"[46] usw.

Die ersten Arbeiten über die Gaschromatographie sind unsystematisch und befassen sich meistens mit Stoffpaaren oder mit eng umgrenzten Stoffgruppen, sind aber wegen ihrer Arbeitstechnik sehr wichtig. Erst in den letzten zwei Jahren beginnen ausgedehntere Studien zu erscheinen. Bisher sind jedoch keine Gesetzmäßigkeiten bekannt, die eine Voraussage über Trennungsmöglichkeiten oder die Wahl optimaler Kolonnen ermöglichen würden.

Theoretische und praktische Ergebnisse unserer Forschungen in den Jahren 1951 bis 1955 führten zum Aufbau einer automatisch registrierenden Apparatur — des Gaschromatographen — und ermöglichten damit eine schnelle und direkte qualitative sowie quantitative Mikroanalyse der Gase. Durch die Definition des chromatographischen Gasspektrums und dessen Durchmessen wurde die Vorhersage der Trennungsmöglichkeit verschiedener Gase und die Errechnung optimaler Kolonnen für die gewünschte Trennung beliebiger Gasgemische ermöglicht. Damit ist die Grundlage zur systematischen chromatographischen Gasanalyse gegeben. Es gelang uns dann auf diese Weise zum erstenmal, eine ganze Reihe von Gasen und flüchtigen Stoffen, wie z. B. Permanentgase, Edelgase, Freone, verschiedene gasförmige Kohlenwasserstoffe, Halogene usw., zu trennen.

Der Chromatograph mit automatischer Registrierung

Bei unserem Verfahren der Gaschromatographie[17, 20] werden als Trägergas hauptsächlich Kohlendioxyd, als Adsorbens trockene Aktivkohle, Silikagel, Tonerde, Zeolithe, evtl. mit Lösungsmittel versetzte Kieselgur benützt.

Die Apparatur (Abb. 1) besteht aus Hilfsgerät, Meß- und Adsorptionssystem und Indikationseinrichtung. Die Hilfsapparatur enthält die Quelle

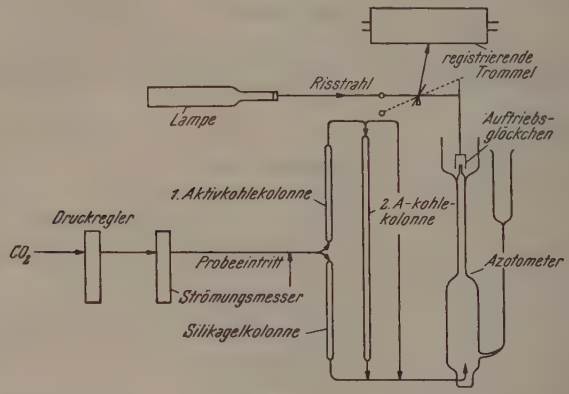


Abb. 1. Schema des Gas-Chromatographen mit automatischer Registrierung

des Trägergases, Druckregler und Strömungsmesser. Die Meß- und Adsorptionsapparatur besteht aus einer Mikrobürette mit Zubehör und aus einem System zweier oder mehrerer chromatographischer Kolonnen. Das Indikationssystem enthält ein Azotometer, Sammel-Auftriebsglöckchen, Waagebalkengerät mit Spiegel, Spaltlampe und rotierende Trommel mit photographischem Papier*.

Das zu analysierende Gemisch wird in einer Mikrobürette über Quecksilber gemessen und dann bei normaler Temperatur vor dem Eintritt in die chromatographische Säule in den Weg des Trägergases gedrückt. Der chromatographische Effekt erfolgt an der Adsorbenssäule, wodurch die einzelnen Gaskomponenten den Adsorptionsenergien proportional verteilt werden. Durch geeignete Wahl der Kolonnendimension kann vollständige Abtrennung erzielt werden. Das Auftreten einer die Kolonne verlassenden Gasfraktion läßt sich in dem mit konz. Kalilauge gefüllten Azotometer erkennen. Wenn nämlich nur Kohlendioxyd durch die Apparatur fließt, kommt es zu dessen vollständiger Absorption. In dem Azotometer zeigt sich nur eine Mikroblasenfolge, die den sogenannten Nullgang

* Dieser Typ der Registrierung wurde von *A. Hrabáková* entwickelt.

der Apparatur vorstellt. Beim chromatographischen Verfahren abgetrennte Gaskomponenten, die die Kolonne verlassen, werden durch Anwachsen und späteres Verschwinden der Blasen im Azotometer angezeigt. Diese Blasen steigen auf und sammeln sich im Auftriebsglöckchen, das dadurch gehoben wird, wodurch der am Waagebalkengerät angebrachte Spiegel bewegt wird. Der durch den Spalt tretende Lichtstrahl wird vom Spiegel reflektiert, dessen Bewegung mittels einer rotierenden Trommel auf photographischem Papier registriert wird. Das erhaltene Diagramm gibt den Volumenzuwachs im Azotometer in Abhängigkeit von dem Volumen des Trägergases wider. Der Nullgang ist durch eine beinahe mit der Zeitachse parallel verlaufende Linie gekennzeichnet; einzelne Fraktionen entsprechen den Stufen der Kurve. Die Höhe dieser Stufen im Diagramm gibt direkt die Menge der verschiedenen Gaskomponenten an; der Abstand der Halbstufenordinate vom Zeitpunkt des Beginns der Elution zeigt die Qualität der Gaskomponente an.

Bei dieser Analyse wird das tatsächliche Volumen einzelner Komponenten des ursprünglichen Gemisches gemessen. Je nach den Umständen können auch andere Trägergase, aber auch andere Indikationssysteme benützt werden. Die Anwendung von Kohlendioxyd als Trägergas ist für die Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe und anderer Gase, die sich nicht in Kalilauge lösen, besonders vorteilhaft. Eine Analyse dauert 5 bis 30 Minuten und erfordert Gasmengen von 0,1 bis 2 ml je Anteil.

Chromatographische Gasspektren

Unsere Wahl der Elutionschromatographie beruhte auf der Analyse der Bedingungen an der chromatographischen Säule[20]. Die Bewegung der Gasfraktion in der Säule wird durch das Trägergas bewirkt; sie ist umso schneller, je höher die Konzentration der betreffenden Gaskomponente im Trägergase ist, das heißt, je schwächer die Adsorptionskräfte der aktiven Oberfläche sind. Die Geschwindigkeit der Beförderung ist durch die Adsorptionsenergie des adhärierenden Gases unter den gegebenen Bedingungen und durch den Massenimpuls der Moleküle des Spülgases bestimmt. In mathematischer Formulierung ergibt sich folgende Beziehung:

$$\Delta\lambda = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \cdot \ln \frac{U_2}{U_1} = RT \cdot \ln \frac{Rf_1}{Rf_2},$$

worin $\Delta\lambda$ den Unterschied der Adsorptionsenergien der Gase 1 und 2 über dem gegebenen Adsorptionsmittel, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, V_1 und V_2, allgemein V_{max} die Trägergasvolumina angeben, bei denen das beförderte Gas hinter der chromatographischen Kolonne in der Maximalkonzentration erscheint; U_1 und U_2 sind die Volumina des für die Elution der betreffenden Gase aus der Volum- oder

Gewichtseinheit des Adsorptionsmittels benötigten Trägergases und *Rf* ist das Verhältnis der von dem transportierten Gas zurückgelegten Strecke gegen die Front des Trägergases.

Der Wert V_{max} wird von uns *das charakteristische Elutionsvolumen*, der Wert U *das Adsorptionsvermögen des Adsorbenten* genannt. Der Wert V_{max}, der in gewissen Grenzen von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und von der Form der chromatographischen Kolonne unter Voraussetzung der Gleichgewichtssorption unabhängig ist, charakterisiert die Arbeitseigenschaften der Kolonne; der Wert U (die „Adsorptionswirksamkeit") ist für das gegebene Gas bei Verwendung eines ganz bestimmten Sorptionsmittels bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck charakteristisch. Dieses Verhältnis gilt allgemein für Gas und flüchtige Stoffe im Bereich der idealen Adsorptionsisotherme. Dies ist von grundlegender Bedeutung, da der Wert U die quantitative Definition der gegenseitigen Lage der Gase bei der chromatographischen Trennung ermöglicht und den Begriff *des chromatographischen Gasspektrums* festlegt.

Aus den Angaben V_{max} und U kann die Trennungsmöglichkeit der Gase entnommen und die optimale Füllung der chromatographischen Kolonnen theoretisch berechnet werden.

Die Größe U gibt in der Elutionschromatographie die Qualität der Gaskomponente an (in der Praxis entspricht sie dem in der Polarographie bekannten Halbwellenpotential). Ihre Bedeutung ist in Abb. 2 anschaulich dargestellt. Bei der Verdrängungschromatographie folgt jeder Komponente des Gasgemisches eine stärker adsorbierte Komponente nach, ohne Rücksicht auf deren sonstige Eigenschaften (Abb. 2*a*, *b*). Bei der Elutionschromatographie dagegen bleibt das Chromatogramm in Abwesenheit einer Komponete blind (Abb. 2*c*, *d*). Die nächste Komponente wird erst dann frei, wenn das charakteristische Elutionsvolumen erreicht ist.

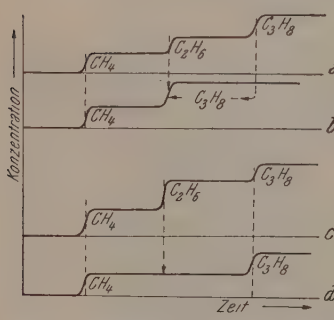


Abb. 2. Verschiedene Folge der Komponenten bei der Verdrängungs- (*a*, *b*) und Elutions-Chromatographie (*c*, *d*)

In Abb. 3 sind chromatographische Gasspektren einiger Gase an Silikagel und Aktivkohle dargestellt. Auf der Ordinate ist der Logarithmus des U-Wertes, auf der Abszisse die absolute Temperatur T aufgetragen. Die Punkte an der Ordinate geben die Lage einzelner Gase im chromatographischen Spektrum an. Punkte im Diagramm bezeichnen experimentell gefundene Werte. Auf den ersten Blick ist ersichtlich, daß das Verhältnis $\log U/T$ in breitem Temperaturbereich linear ist. Daher ist es möglich, mit Hilfe der U-Werte die Lage der Gas-

zonen an der Adsorptionssäule zu einem beliebigen Zeitpunkt nach Beginn der Elution und bei beliebiger Temperatur des Adsorptionsmittels mathematisch zu definieren. Ebenso kann die Verschiebung der Gaszone bei stufenweise geänderter Temperatur berechnet werden, so daß auf diese

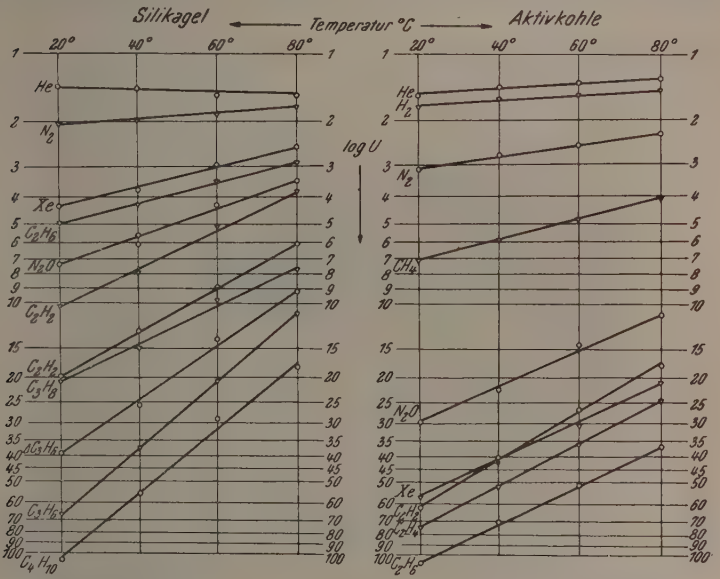


Abb. 3. Beweis für das Verhältnis von $\log U = k.T$ an Silikagel und Aktivkohle

Weise die qualitative Zusammensetzung des Gasgemisches je nach Lage der Komponenten im Chromatogramm bestimmt werden kann.

Beziehungen der Struktur der Gase zu deren Lage im chromatographischen Gasspektrum

Es wurde mehrmals[13, 14] berichtet, daß der Logarithmus des R_f-Wertes im linearen Verhältnis zu der Kohlenstoffzahl im Molekül steht. Die Beobachtungen wurden hauptsächlich an höheren Gliedern der homologen Reihe der Paraffine und deren Derivaten gemacht. Bei den von uns durchgeführten Versuchen konnten wir bestätigen, daß auch der Logarithmus des U-Wertes im linearen Verhältnis zu der Kohlenstoffzahl im Molekül steht. Wie Abb. 4 zeigt, konnten wir bei unseren Arbeiten beweisen, daß dies bei den gasförmigen, an Aktivkohle oder Silikagel adsorbierten Paraffinen und Olefinen zutrifft.

Wir fanden, daß das Adsorptionsvermögen mit dem Siedepunkt der

Gase ansteigt. Es ist daher möglich, einzelne Glieder homologer Reihen zu trennen ohne Rücksicht darauf, ob es sich um gesättigte, ungesättigte oder cyklische Kohlenwasserstoffe und deren Derivate oder um Glieder einzelner Gruppen chemisch oder physikalisch ähnlicher Gase wie die Edelgase, die Halogene, die Halogenwasserstoffe u. a. handelt.

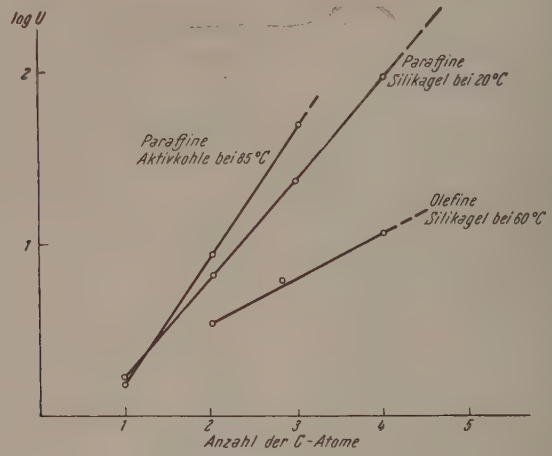


Abb. 4. Der Zuwachs von log U ist linear mit der Atomzahl in den Molekülen der Glieder homologer Reihen

Etwas anders verhalten sich gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül. Sehr interessante Erfahrungen erhielten wir beim Vergleich der Adsorptionscharakteristiken gasförmiger Paraffine, Cycloparaffine, Olefine und Acetylene an verschiedenen Adsorbenten. Ihre Lage im chromatographischen Gasspektrum entspricht nicht der Ordnung ihrer Siedepunkte. Die Ordnung der C_2-Kohlenwasserstoffe im auf Aktivkohle (Abb. 5) entwickelten Chromatogramm ist folgende: Acetylen, Äthylen und Äthan; die Ordnung der Siedepunkte aber: Äthylen, Äthan und Acetylen. Die Ordnung im Spektrum entspricht dem steigenden Molekulargewicht. Bei der Chromatographie an *Aktivkohle* spielen Größe und Struktur des Moleküls eine wichtige Rolle. Dies kann durch viele Beispiele bewiesen werden. Die U-Werte für Kohlenoxyd und Stickstoffoxyd liegen sehr nahe, die Siedepunkte beider Gase unterscheiden sich um fast 40° Celsius. Im Gegensatz dazu ist der U-Wert für Krypton im Vergleich zu Stickstoffoxyd unverhältnismäßig höher, obwohl bei Krypton der Siedepunkt um 1° unter dem Siedepunkt des Stickstoffoxyds liegt. Ähnlich liegt das Xenon im chromatographischen Spektrum weit hinter dem Methan, obwohl beide Gase fast

den gleichen Siedepunkt haben. Äthan und Stickstoffoxydul mit gleichhohem Siedepunkt unterscheiden sich ebenfalls durch ihre Lage im Spektrum auf Kohle.

Bei der Sorption an einem polaren Sorbens (Abb. 5) spielt die Polarisationsfähigkeit der Gase, die durch zweifache oder dreifache Bindung

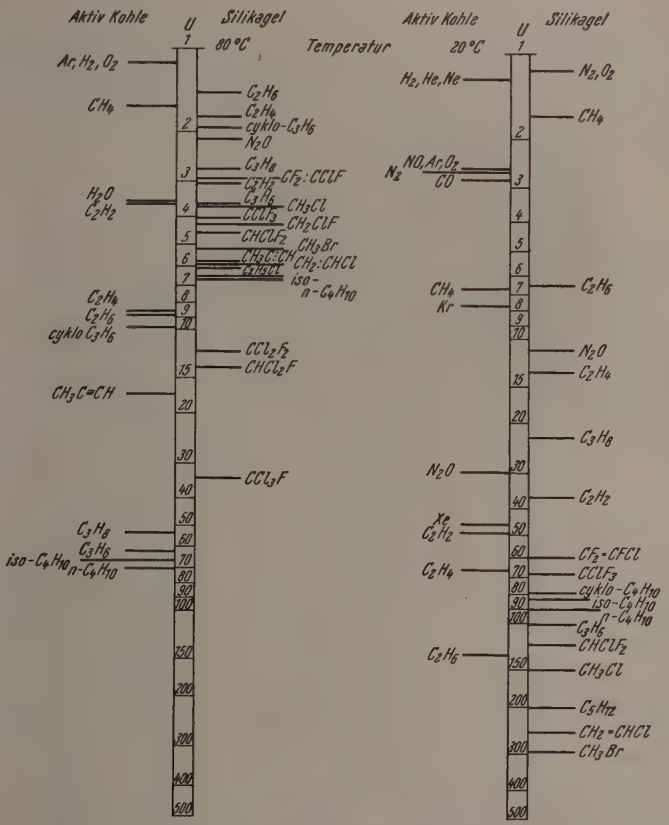


Abb. 5. Chromatographische Gas-Spektren

oder durch Asymmetrie des Moleküls gegeben ist, die Hauptrolle. Die Ordnung der erwähnten C_2-Kohlenwasserstoffe ist im Spektrum an Silikagel im Gegensatz zu dem an Aktivkohle ganz unterschiedlich. Bei der chromatographischen Analyse des Gemisches verläßt Äthan die Adsorbenssäule zuerst, danach Äthylen und zuletzt Acetylen, wieder ohne Übereinstimmung mit der Ordnung der Siedepunkte. Ganz analog entspricht die

Ordnung der C_3-Kohlenwasserstoffe im chromatographischen Spektrum an Silikagel bloß der wachsenden Energie der C—C-Bindung: Propan, Propylen und Methylacetylen. Auch der dreigliedrige Kohlenstoffring im Cyklopropanmolekül weist eine innere Spannung auf. Damit übereinstimmend liegt das Cyklopropan im Spektrum an Silikagel hinter Propan, jedoch vor dem entsprechenden Olefin, und zwar wieder ohne Rücksicht auf den Siedepunkt.

Auch strukturähnliche Gase, wie Vinylchlorid und Trifluorchloräthylen, unterscheiden sich bei der Adsorption. Die Differenz ihrer U-Werte reproduziert treu die innermolekulare Energieveränderung, die mit dem Eintritt der Fluoratome in das Molekül vor sich geht.

Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über die Literatur der Entwicklung der Gaschromatographie bis zum Jahre 1955 und gleichzeitig ein Überblick über die theoretischen, praktischen und methodischen Ergebnisse auf diesem Gebiet in der Tschechoslowakei gegeben.

Ein Gas-Chromatograph wird beschrieben, der die qualitative und quantitative Mikroanalyse der Gase mittels direkter Messung des Volumens einzelner Komponenten des Gasgemisches ermöglicht; dieser ist mit automatischer Registrierung versehen. Der Begriff des chromatographischen Gasspektrums wird formuliert und charakteristische Größen definiert; dies ermöglicht die Bestimmung der Reihenfolge einzelner Gase bei der Entwicklung des Chromatogramms, die Vorhersage der Möglichkeit der Trennung, die Berechnung der Kolonnen für die Trennung der Gasgemische, wie auch die Identifizierung unbekannter Komponenten. Ferner werden neuentdeckte Beziehungen zwischen der Molekularstruktur der Gase und deren Lage im chromatographischen Spektrum diskutiert.

Die Methodik bietet neue Möglichkeiten für die Trennung und Analyse (0,1 bis 2 ml) chemisch und physikalisch sehr ähnlicher Gase, da es auf diese Weise erstmalig gelang, eine ganze Reihe von Gasen zu trennen. Neue analytische Methoden wurden ausgearbeitet, die sich mit der Trennung und Analyse der Permanentgase, gasförmiger Paraffine, Cycloparaffine, Olefine, Acetylene, Edelgase, chlorierter, bromierter und fluorierter Kohlenwasserstoffe (Freone), Stickstoffoxyde, Schwefelverbindungen und Halogene befassen. Ferner wird die Ausnutzung der Adsorption zur Konzentrierung und Analyse von Spuren gezeigt, wie z. B. einzelner höherer, gasförmiger Paraffine (10^{-2} Vol.-%), Olefine (10^{-4} Vol.-%), des Heliums und Neons (10^{-4} Vol.-%), des Wasserstoffs (10^{-3} Vol.-%) u. a. Außerdem wird die Anwendung der Gaschromatographie zur Messung der Sorptions-Aktivität oberflächenaktiver Stoffe (z. B. Katalysatoren) erwähnt.

Summary

A survey of the literature on the development of gas chromatography is given up to 1955. A report is also included on the theoretical, practical and methodical results in this field in Czechoslovakia.

A gas chromatograph is described with which it is possible to make qualitative and quantitative microanalyses of gases by means of direct measurement of the volume of single components of the gas mixture. The instrument is provided with automatic registration. The concept of chromatographic gas spectrum is formulated and characteristic magnitudes are defined. This makes possible the determination of the succession of individual gases in the development of the chromatogram, the prediction of the possibility of the separation, the calculation of the columns for the separation of the gas mixture as well as the identification of the unknown components. Furthermore, a discussion is given of newly discovered relations between the molecular structure of gases and their position in the chromatographic spectrum.

The method offers new possibilities of separating and analysing (0,1 to 2 ml) of gases which are quite similar chemically and physically, since in this manner for the first time a whole series of gases was successfully separated. New analytical methods are developed, which deal with the separation and analysis of the permanent gases, gaseous paraffins, cycloparaffins, nitrogen oxides, sulfur compounds, halogens, olefines, acetylenes, noble gases, and chlorinated, brominated and fluorinated hydrocarbons (Freons). The use of absorption for concentration and determination of traces is also shown, as for instance, individual higher gaseous paraffins (10^{-4} vol %), helium and neon (10^{-4} vol %), hydrogen (10^{-3} vol %), olefines (10^{-4} vol %), etc. Mention is also made of the application of gas chromatography for measuring the sorption-activity of surface active materials (catalysts).

Résumé

L'auteur donne un aperçu sur l'ensemble des publications concernant le développement de la chromatographie gazeuse jusqu'en 1955 ainsi que sur les résultats théoriques, pratiques et méthodologiques obtenus dans ce domaine en Tchécoslovaquie.

Il décrit un appareil de chromatographie gazeuse qui permet la microanalyse qualitative et quantitative des gaz par mesure directe du volume de chaque composant individuel du mélange gazeux, et qui comporte un dispositif d'enregistrement automatique. La notion de spectre gazeux chromatographique est également formulée et donne lieu à la définition de grandeurs caractéristiques. Il devient ainsi possible de doser une série de gaz individuels par développement du chromatogramme, de prévoir la possibilité d'une séparation, de calculer les colonnes pour la résolution des mélanges gazeux et également d'identifier les composants inconnus. On discute en outre des relations nouvellement découvertes entre la structure moléculaire des gaz et leur position dans le spectre chromatographique.

La méthode offre des possibilités nouvelles de séparation et d'analyse (0,1 à 2 ml) de gaz très voisins par leurs propriétés physiques et chimiques; c'est ainsi qu'elle a permis pour la première fois de séparer toute une série de gaz. On a élaboré de nouvelles méthodes analytiques relatives à la séparation et à l'analyse des gaz permanents, des paraffines gazeuses, des cycloparaffines, des oléfines, de l'acétylène, des gaz nobles, des hydrocarbures chlorés, bromés et fluorés (Freon), des oxydes de l'azote, des combinaisons soufrées et des halogènes. On montre en outre l'utilisation de l'adsorption

pour la concentration et l'analyse des traces comme par exemple des traces de paraffines gazeuses supérieures individuelles (10^{-2} vol %) des oléfines (10^{-4} vol %) de l'hélium et du néon (10^{-4} vol %) et de l'hydrogène (10^{-3} vol %) entre autres. Finalement on mentionne l'emploi de la chromatographie gazeuse pour la mesure de l'activité superficielle d'adsorption de substances actives (des catalyseurs par exemple).

Literatur

[1] *B. V. Ajvazov* und *D. A. Vjachirev*, Zur. prikl. chim. **26**, 505 (1953).

[2] *B. W. Bradford, D. Harvey* und *D. E. Chalkley*, J. Inst. Petrol. **41**, 80 (1955).

[3] *S. Claesson*, Ark. Kemi Mineral. Geol. **A 23**, 501 (1946).

[4] *E. Cremer* und *R. Müller*, Z. Elektrochem. **55**, 217 (1951); Mikrochem. **36/37**, 533 (1951).

[5] *E. Cremer* und *F. Prior*, Z. Elektrochem. **55**, 66 (1951).

[6] *J. Griffiths, D. H. James* und *C. S. G. Phillips*, Analyst **77**, 897 (1952).

[7] *E. Glueckauf, K. H. Barker* und *G. P. Kitt*, Discuss. Faraday Soc. **7**, 199 (1949).

[8] *C. G. B. Hammar*, Svensk Kem. Tidskr. **63**, 125 (1951).

[9] *C. J. Hardy*, Analyt. Chemistry **27**, 470 (1955); Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 208.

[10] *G. Hesse, H. Werther* und *W. Schnorrenberg*, Z. Elektrochem. **55**, 60 (1951).

[11] *A. N. Charin, P. N. Protasov* und *L. M. Bojtko*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **90**, 611 (1953).

[12] *A. T. James*, Biochemic. J. **52**, 242 (1952).

[13] *A. T. James* und *A. J. P. Martin*, Analyst **77**, 915 (1952).

[14] *A. T. James, A. J. P. Martin, G. H. Smith* und *G. Howard*, Biochemic. J. **52**, 238 (1952).

[15] *A. T. James* und *A. J. P. Martin*, Biochemic. J. **52**, 679 (1952).

[16] *D. H. James* und *C. S. G. Phillips*, J. Chem. Soc. London **1953**, 1600; **1954**, 1066, 3446.

[17] *J. Janák*, Čs. Patent No. 83991/20. IX. 1952.

[18] *J. Janák*, Sborník I. celostát. konference anal. chemiku, Praha 1952; Nakl. ČSAV, 1953. S. 200.

[19] *J. Janák*, Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie **18**, 798 (1953); Chem. Listy **47**, 464 (1953).

[20] *J. Janák*, Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie **19**, 684, 700, 917 (1954).

[21] *J. Janák*, Chem. Listy **47**, 817, 828, 837, 1184, 1348 (1953).

[22] *J. Janák* und *K. Tesařík*, Chem. Listy **48**, 1051 (1954); Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie **20**, 348 (1955).

[23] *J. Janák* und *I. Páralová*, Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie **20**, 336 (1955); Chem. Listy **47**, 1476 (1953).

[24] *J. Janák* und *M. Rusek*, Chem. Listy **47**, 1190 (1953); **48**, 207, 397 (1954); **49**, 191, 700 (1955); Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie **20**, 343, 520 (1955).

[25] *D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck* und *F. H. Burow*, Analyt. Chemistry **27**, 328 (1955).

[26] *A. J. P. Martin* und *R. L. M. Synge*, Biochemic. J. **35**, 1958 (1941).

[27] *R. H. Munch*, Analyt. Chemistry **27**, 271 (1955).

[28] *H. W. Patton, J. S. Lewis* und *W. I. Kay*, Analyt. Chemistry **27**, 170 (1955).

[29] *C. S. G. Phillips*, Discuss. Faraday Soc. **7**, 241 (1949).

[30] *N. H. Ray*, J. Appl. Chem. **4**, 21, 82 (1954).
[31] *F. Roth, W. Ohme* und *A. Nickisch*, Öl, Kohle, Erdöl, Teer **37**, 1133 (1942).
[32] *G. Schay* und *Gy. Székely*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **5**, 167 (1954).
[33] *P. Schuftan*, in *Engler* und *Höfer*, Das Erdöl, 4. Bd., Leipzig: 1930. S. 448.
[34] *W. C. Turner*, Natl. Petroleum News **35**, 234 (1943); Oil Gas J. **41**, 48 (1943); Petrol. Refiner **22**, 140 (1943).
[35] *N. M. Turkeltaub*, J. analyt. Chem. (russ.) **5**, 200 (1950).
[36] *N. M. Turkeltaub, V. P. Švarcman, T. V. Georgievskaja, O. V. Zolotareva* und *A. I. Karymova*, J. Physik. Chem. (russ.) **27**, 1827 (1953).
[37] *N. M. Turkeltaub*, Neft. Choz. **32**, 72 (1954).
[38] *E. V. Vagin* und *A. A. Žuchovickij*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **94**, 273 (1954).
[39] *D. A. Vjachirev, A. I. Bruk* und *S. A. Guglina*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **90**, 577 (1953).
[40] *E. Wicke*, Angew. Chem. **19**, 14 (1947).
[41] *H. Wirth*, Mh. Chem. **84**, 156, 741 (1953).
[42] *H. Wirth*, Mikrochem. **40**, 15 (1952).
[43] *A. A. Žuchovickij, O. V. Zolotareva, V. A. Sokolov* und *N. M. Turkeltaub*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **77**, 435 (1951).
[44] *A. A. Žuchovickij, N. M. Turkeltaub* und *V. A. Sokolov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **88**, 859 (1953).
[45] *A. A. Žuchovickij, N. M. Turkeltaub* und *T. V. Georgievskaja*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **92**, 987 (1953).
[46] *A. A. Žuchovickij* und *N. M. Turkeltaub*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **94**, 77 (1954).
[47] *A. A. Žuchovickij, N. M. Turkeltaub, E. V. Vagin* und *V. P. Švarcman*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **96**, 303 (1954).

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Beiträge der Radiochemie zur Theorie der chemischen Analyse

Von

T. Schönfeld

(Eingelangt am 2. Juni 1955)

Die radioaktiven Stoffe stellen ein vielseitiges Hilfsmittel der chemischen Analyse dar. Ihre große Bedeutung für dieses Gebiet beruht auf mehreren Faktoren: 1. Radioaktive Stoffe können durch Strahlungsmessung schon in sehr geringer Menge nachgewiesen werden; sie finden daher besonders in der *Mikrochemie* ausgedehnte Anwendung. 2. Häufig ist die Bestimmung durch Strahlungsmessung im Vergleich zu anderen Methoden sehr einfach und schnell; durch Anwendung radiochemischer Methoden kann man oft chemische Abtrennungen ersparen. 3. Manchmal können die Bestimmungen durch Strahlungsmessung überhaupt ohne chemische oder physikalische Zerstörung der zu untersuchenden Proben ausgeführt werden. 4. Mit Hilfe von Radioelementen kann man Elemente oder Verbindungen „markieren" und dann durch Strahlungsmessung zwischen den markierten und nicht-markierten Atomen bzw. Molekülen gleicher chemischer Art unterscheiden.

Eine Besprechung der grundsätzlichen Verwendungsmöglichkeiten von Radioelementen in der chemischen Analyse und Mikrochemie ist bereits in anderen Übersichtsarbeiten erfolgt[1–3], weshalb auf deren Aufzählung hier verzichtet werden kann. Die Anwendungen der Radioelemente auf die chemische Analyse können in zwei Gruppen eingeteilt werden: einerseits in direkte Verwendungen im Rahmen eigener analytischer Methoden, andererseits in Anwendungen bei der Ausarbeitung und Überprüfung von sonstigen Analysenverfahren. Zu der zweiten Gruppe sind auch Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Grundlagen der Analyse zu zählen. Die vorliegende Arbeit soll einen Überblick über die Bedeutung radiochemischer Methoden für dieses letztgenannte Gebiet geben. Dabei sollen im folgenden Beiträge gemeinsam besprochen werden,

die sich mit der physikalischen Chemie des gleichen Vorgangs beschäftigen — unabhängig davon, in welcher Weise radiochemische Methoden dabei herangezogen wurden.

Einleitend aber noch eine allgemeine Bemerkung: Die Entstehung der Beiträge der Radiochemie zur Theorie der chemischen Analyse wird verständlich, wenn man die Wechselbeziehungen zwischen der Radiochemie und anderen Zweigen der Chemie betrachtet. Das Arbeiten mit trägerfreien Radioelementen, d. h. also mit kleinsten Stoffmengen, die in der Regel nur mehr mittels der von ihnen abgegebenen energiereichen Strahlung nachgewiesen werden können, stellt eine ins Extrem getriebene Mikrochemie dar. Gewisse Probleme der Mikrochemie, wie das Auftreten von Verlusten durch Adsorption, treten also hier mit besonderer Schärfe auf und zwingen den Radiochemiker, nach neuen Methoden zu suchen. So ist z. B. die heute sogar in technischem Maßstab betriebene Trennung von Seltenen Erden durch Chromatographie an Ionenaustauschersäulen aus Versuchen entstanden, die in unwägbaren Mengen gebildeten Produkte der Urankernspaltung zu trennen. Auch verschiedene Extraktionsverfahren sind zur Bewerkstelligung schwieriger Trennungen gewichtsloser Mengen von Radioelementen entwickelt worden und haben erst später Anwendung auf andere Zweige der Chemie gefunden. Umgekehrt ist die Radiochemie natürlich stets bemüht, Methoden, die für andere Zwecke entwickelt wurden, zur Lösung eigener Probleme heranzuziehen. So sind in der Frühzeit der Erforschung der Radioaktivität für die Abtrennung der einzelnen Radioelemente — entsprechend dem damaligen Stand der Chemie — vor allem Fällungsverfahren verwendet worden. Heute benützt die Radiochemie z. B. häufig Extraktionsverfahren, die im Zusammenhang mit kolorimetrischen Bestimmungsmethoden ausgearbeitet wurden.

Fällung und Mitfällung

Die Löslichkeit von Niederschlägen

Die Verwendung von Radioelementen zur Löslichkeitsbestimmung ist schon aus historischen Gründen an erster Stelle zu nennen. Als nämlich *Hevesy* und *Paneth* im Jahre 1913 erkannten, daß die chemische Nicht-Trennbarkeit des Radioelementes Radium D von Blei zur „radioaktiven Markierung" von Blei und dadurch zu einer auf Strahlungsmessung beruhenden Bleibestimmung herangezogen werden kann, wendeten sie dieses Prinzip zuerst zur Bestimmung der Löslichkeit von schwerlöslichen Bleisalzen an[4]. Sie stellten die Niederschläge in markierter Form her, schüttelten sie längere Zeit mit Wasser und bestimmten schließlich die in Lösung gegangene Bleimenge durch Messung der Aktivität des Eindampfrückstandes eines Teiles der Lösung. So konnte noch eine Löslichkeit von $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ g Bleichromat/Liter in Wasser und von $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ g

Bleisulfid/Liter in schwefelwasserstoffgesättigtem Wasser festgestellt werden. Seither sind die Löslichkeiten zahlreicher anderer Stoffe nach dieser Methode bestimmt worden. (Bei einem Teil der Bestimmungen wurden die Gehalte der gesättigten Lösung durch Ausfällen der Radioelemente mit Hilfe inaktiver Zusätze — Träger — und Aktivitätsmessungen an den Niederschlägen bestimmt.) So wurde durch Versuche mit Radiokobalt festgestellt, daß die Löslichkeit von Kobalt-β-nitroso-α-naphthol nur etwa ein Zehntel der Löslichkeit von Kobalt-α-nitroso-β-naphthol beträgt und daß daher β-Nitroso-α-naphthol als Fällungsreagens für Kobaltbestimmungen vorzuziehen ist[5].

Teilchengröße und Alterung von Niederschlägen

Eine Oberflächenbestimmung von Niederschlägen mit Hilfe radioaktiver Indikatoren wurde zuerst von *Paneth* vorgeschlagen[6, 7] (Übersicht siehe [8]). Bei Versuchen mit Bleisulfatkristallen hatte sich ergeben, daß der Austausch zwischen den Bleiionen des Bodenkörpers und den Ionen des Bleiisotops Thorium B, das der gesättigten Lösung zugesetzt worden war, zuerst ziemlich rasch vor sich geht, dann aber lange vor Erreichen einer Gleichverteilung des Thorium B über Niederschlag und Lösung beinahe vollkommen zum Stillstand kommt. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß nur eine gewisse Oberflächenschicht am schnellen Austausch teilnimmt — während weiterer Austausch wegen der geringen Geschwindigkeit der Diffusion der Bleiionen im Kristall praktisch nicht stattfindet. Die Menge Blei, die sich in der schnell austauschenden Oberflächenschicht befindet, kann aus der sich einstellenden Verteilung von Thorium B zwischen Kristall und Lösung berechnet werden. Unter der Annahme, daß die austauschende Schicht nur monomolekular ist, kann aus der Menge des austauschenden Bleis die Größe der Oberfläche berechnet werden. Ein Vergleich dieser Oberflächenbestimmung mit jener nach anderen Methoden ergab plausible Ergebnisse. Die mit der radioaktiven Methode erhaltenen Werte waren von der gleichen Größenordnung, jedoch im allgemeinen größer als die aus geometrischen Messungen berechneten Werte, was zwanglos durch die Nichtberücksichtigung von Spalten und Sprüngen bei der geometrischen Oberflächenbestimmung erklärt werden kann.

Die Methode von *Paneth* ist als Absolutmethode nur dann anwendbar, wenn gerade alle an der Oberfläche eines Niederschlages befindlichen Ionen am Austausch teilnehmen; ein größerer oder ein geringerer Austausch macht die exakte Auswertung unmöglich. Versuche von *Kolthoff* und Mitarbeitern zeigten, daß bei nicht gealterten Niederschlägen bedeutend größere Teile der Kristalle am Austausch beteiligt sind[9]. Andererseits stellte *Paneth* fest, daß der Austausch in gewissen Fällen auch geringer sein kann, als man auf Grund der geometrisch berechneten Oberfläche

erwarten würde[8, 10]. So wurde bei natürlichem Bleiglanz nahezu kein Austausch beobachtet. Man erkennt also, daß die Methode nur in beschränktem Maß anwendbar ist, nämlich nur nach Sicherstellung, daß gerade die ganze Oberfläche mit genügender Geschwindigkeit am Austausch teilnimmt. Sie kommt daher noch am ehesten für gealterte Niederschläge oder für Kristalle in Frage, die aus Schmelzen gewonnen wurden.

Interessante Untersuchungen über die Alterung von Niederschlägen sind von *Kolthoff* und Mitarbeitern mit Hilfe von Radioelementen ausgeführt worden[11, 12]. Da die Arbeiten Anfang der Dreißigerjahre — also vor der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität — begonnen wurden, gelangten hauptsächlich Bleisalze zur Untersuchung. Im allgemeinen wurde folgende Methode verwendet: Radioblei-Ionen (Thorium B) wurden der mit dem Bleisalz in Berührung stehenden gesättigten Lösung zugesetzt und dann die Aufnahme durch Strahlungsmessung verfolgt. Dabei wurden die Zeit zwischen Fällung und Beginn des Austausches (Zugabe des Thorium B) und auch die Bedingungen der Fällung und Lagerung variiert. Der in den Niederschlag übergegangene Teil des Thorium B wurde für mehrere Austauschzeiten bestimmt. Der zeitliche Verlauf der Thorium B—Aufnahme zeigte dabei eine charakteristische Abhängigkeit von der Alterungszeit bzw. den Alterungsbedingungen des Niederschlages. Mit Hilfe dieser Methode konnte gezeigt werden, daß die Alterung vor allem in einer über die äußere Lösung (im Gegensatz zu der in Mikroporen eingeschlossenen Lösung) verlaufenden Rekristallisation besteht. Während die Ionenkonzentration der äußeren Lösung meistens keinen wesentlichen Einfluß auf die Alterungsgeschwindigkeit auszuüben scheint, spielt die Löslichkeit des Niederschlags eine wichtige Rolle. So wurde beobachtet, daß die Alterung von Bleisulfat in Lösungen mit zunehmendem Gehalt an Methyl- und besonders an Äthylalkohol immer langsamer verläuft. Diese Abnahme der Alterungsgeschwindigkeit geht mit der Abnahme der Löslichkeit von Bleisulfat in alkoholischen Lösungen parallel.

Mitfällung und Mitkristallisation

Systematische Untersuchungen über die Mitfällung von natürlichen Radioelementen aus ihren hochverdünnten Lösungen sind schon frühzeitig aus dem Bestreben heraus begonnen worden, einen genaueren Einblick in diese für die Abtrennung von Radioelementen damals im Vordergrund stehenden Methoden zu erhalten. Beiträge zu diesem Gebiet verdankt man vor allem *Fajans, Paneth* und *Hahn*. Die grundsätzlich wichtige Aufgliederung der Mitfällungsvorgänge in zwei Gruppen — Mitfällung durch Mischkristallbildung und Mitfällung durch Adsorption — ist zuerst von *Hahn* vorgeschlagen worden. Die Einteilung eines bestimmten Mitfällungsvorgangs in die eine oder andere dieser beiden Gruppen

ist gewöhnlich schon auf Grund einfacher Versuche möglich: Während der mitgefällte Anteil eines Radioelementes bei Mischkristallbildung von den Abscheidungsbedingungen — also z. B. von den Ionenkonzentrationen in der Lösung — weitgehend unabhängig ist, können diese Bedingungen bei Mitfällung durch Adsorption einen starken Einfluß ausüben. Durch Autoradiographie oder durch schichtenweises Auflösen der Kristalle läßt sich auch feststellen, ob das Radioelement kontinuierlich — wenn auch nicht unbedingt homogen — verteilt ist (Mischkristallbildung) oder ob es an Flächen, Kanten oder in Form von Einschlüssen konzentriert ist (Adsorption).

Durch systematische radiochemische Untersuchungen konnten qualitative und quantitative Gesetzmäßigkeiten der verschiedenen Arten von Mitfällung und Mitkristallisation aufgeklärt werden. Hier sei die vorwiegend auf den radiochemischen Untersuchungen beruhende Kenntnis dieser Vorgänge kurz dargelegt (ausführlichere Zusammenstellungen[13–15]):

a) Mitfällung und Mitkristallisation durch echte Mischkristallbildung

Kann ein gewisses Ion in beliebiger Menge in das Gitter eines anderen Salzes eingebaut werden, was ja fast immer auf Ersatz von Ionen des reinen Salzes durch die einzubauenden Ionen beruht, so findet unweigerlich Mitfällung bzw. Mitkristallisation statt — auch wenn das Löslichkeitsprodukt für das Salz der in großer Verdünnung vorliegenden Ionen noch gar nicht erreicht ist. Die Gesetzmäßigkeiten einer solchen auf Mischkristallbildung beruhenden Abscheidung sind dieselben — unabhängig davon, ob es sich um Mitfällung oder um Mitkristallisation handelt. Allerdings können bei der Fällung lokal starke Konzentrationsunterschiede auftreten, die die Reproduzierbarkeit verschlechtern und deren Auswirkungen quantitativ kaum zu erfassen sind. (Die Reproduzierbarkeit der Mitfällung wird natürlich verbessert, wenn das fällende Reagens nicht zugesetzt, sondern in der Lösung erzeugt wird; „homogene Fällung".)

Für die Diskussion von Mitfällung oder Mitkristallisation durch Mischkristallbildung betrachtet man am einfachsten ein System, in dem die Konzentration des Radioelementes (Mikrokomponente) im Vergleich zu der Konzentration des als Träger dienenden Stoffes (Makrokomponente) sehr gering ist. Dann ist die Verteilung der Mikrokomponente zwischen einer differentiellen Oberflächenschicht des Niederschlages und der Lösung durch einen einfachen Verteilungssatz gegeben:

$$f = \frac{[A_S]\,[B_L]}{[A_L]\,[B_S]},$$

wobei f einen für gewisse Versuchsbedingungen konstanten Verteilungskoeffizienten, $[A_L]$ und $[B_L]$ die Konzentrationen — oder genauer die

Aktivitäten — der Mikro- bzw. der Makrokomponente und $[A_S]$ und $[B_S]$ ihre Konzentrationen in der differentiellen Oberflächenschicht bezeichnen. Für die Werte des Koeffizienten f ist es bis jetzt noch nicht gelungen, allgemein gültige Zusammenhänge — z. B. zu den Löslichkeiten der Reinstoffe — festzustellen; sogar eine Voraussage ob f kleiner oder größer als eins ist, erweist sich vorläufig als unmöglich. Für die Ausführung von Trennungen wird man natürlich Mitfällungen oder -kristallisationen den Vorzug geben, die durch einen Verteilungskoeffizienten gekennzeichnet sind, der möglichst von eins verschieden ist.

Für die Ausführung der Trennungen spielt aber auch die Kinetik der Kristallisation oder Fällung eine Rolle. Die integrale Verteilung eines Radioelementes zwischen Niederschlag und Lösung hängt nämlich davon ab, ob die Abscheidung unter Bedingungen erfolgt ist, die eine Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Kristallinneren und der Lösung gestatten. Eine solche Gleichgewichtseinstellung ist dann möglich, wenn die Abscheidung verhältnismäßig langsam durchgeführt wird, d. h. wenn sich durch Rekristallisation eine Gleichverteilung des Radioelementes über den Niederschlag einstellen kann. (Die Gleichgewichtseinstellung durch Diffusion erfolgt, wie bereits bei der Besprechung der Oberflächenbestimmung bemerkt wurde, sehr langsam und spielt daher bei den Trennungen durch Fällung oder Kristallisation kaum eine Rolle.) Wenn dagegen die eben erwähnte Gleichgewichtseinstellung durch die Wahl der Fällungsbedingungen verhindert wird, so ist die Konzentration der Mikrokomponente im abgeschiedenen Feststoff nicht homogen. Da sich die Zusammensetzung der Lösung mit fortschreitender Abscheidung verändert, weisen auch die jeweils neuhinzukommenden Schichten eine sich mit dem Fortschreiten der Abscheidung verändernde Konzentration an der Mikrokomponente auf. Wenn f größer als eins ist, nimmt das Konzentrationsverhältnis $[A_L]/[B_L]$ mit fortschreitender Abscheidung ab und die Oberflächenschichten verarmen daher immer mehr an der Mikrokomponente.

Für die beiden Extremfälle — vollkommene bzw. gänzlich unterbundene Einstellung der Gleichverteilung der Mikrokomponente über die abgeschiedenen Mischkristalle — liegen einfache Formeln vor: Bei Gleichgewichtseinstellung innerhalb der Mischkristalle gilt eine *Berthelot-Nernst*-Verteilung, d. h. die in der obigen Formel nur für die Oberflächenschicht ausgedrückte Beziehung gilt auch für die ganze feste Phase. Dann kann man unter Berücksichtigung der praktischen Konstanz der Konzentrationen der Makrokomponente in beiden Phasen schreiben:

$$f' = [A_N]/[A_L],$$

wobei mit $[A_N]$ die Konzentration der Mikrokomponente im Niederschlag bezeichnet wird. Nützlich ist auch die Form

$$\frac{1}{X_A} - 1 = \frac{1}{f}\left(\frac{1}{X_B} - 1\right)$$

wobei X_A und X_B den abgeschiedenen Bruchteil der Mikro- bzw. Makrokomponente bezeichnen.

Ist die Gleichgewichtseinstellung zwischen Kristallinnerem und Lösung vollkommen unterbunden, so gilt das zuerst von *Doerner* und *Hoskins*[16] abgeleitete Verteilungsgesetz:

$$\log (1 - X_A) = f \log (1 - X_B).$$

Ein Vergleich der beiden zuletzt angegebenen Formeln zeigt, daß bei einem gewissen Wert von X_B das Verhältnis X_A/X_B in der *Doerner-Hoskins*-Verteilung immer stärker von eins abweicht wie in der *Berthelot-Nernst*-Verteilung. Die Trennung wird also verbessert, wenn die Abscheidung unter Bedingungen erfolgt, die Rekristallisation verhindern.

Untersuchungen über die Bedingungen, die diese beiden Arten der Verteilung herbeiführen, sind vor allem von *Chlopin*[17–22], von *Riehl* und *Käding*[23] und von *Mumbrauer*[24] mit Hilfe von Radioelementen durchgeführt worden. Es wurde festgestellt, daß die Mitkristallisation von Radium aus ursprünglich übersättigten Barium-Chlorid-Lösungen nach sechs Stunden kräftigem Rühren eine *Berthelot-Nernst*-Verteilung liefert; auch sehr langsame Mitkristallisation aus nicht gerührten Lösungen führt nach mehreren Tagen zu dieser Verteilung. *Doerner-Hoskins*-Verteilung wurde hingegen bei isothermem Eindampfen von Barium-Radium-Chlorid-Lösungen und bei sofortigem Abfiltrieren nach Kristallisation aus gerührten übersättigten Lösungen beobachtet.

b) Mitfällung und Mitkristallisation durch anomale Mischkristallbildung

Die soeben besprochenen Gesetzmäßigkeiten wurden auch mit guter Reproduzierbarkeit bei Mitfällungen in bestimmten Systemen beobachtet, bei denen bis dahin keine Mischkristallbildung zwischen den Salzen der beiden Komponenten bekannt geworden war. So wie bei den Mitabscheidungen durch echte Mischkristallbildung wurde auch in diesen Fällen kein wesentlicher Einfluß der Abscheidungsbedingungen gefunden. Auf Grund der Versuchsergebnisse mußte also ein mischkristallartiger Einbau der Radioelemente angenommen werden, der von *Hahn* „anomale Mischkristallbildung" benannt wurde[13, 25]. Diese mit sehr kleinen Konzentrationen der Mikrokomponente beobachteten Erscheinungen regten dann Untersuchungen mit größeren Konzentrationen an. Diese ergaben, daß tatsächlich eine — wenn auch nur sehr begrenzte — Mischkristallbildung vorliegt. Z. B. kann Blei bis zu 0,1 Mol-% in das Bariumchloridgitter eingebaut werden; in anderen Fällen ist die „Löslichkeit" noch bedeutend geringer.

„Anomale Mischkristallbildung" ist bis jetzt vor allem für die Mitkristallisation von Blei mit Alkalihalogeniden, mit Bariumchlorid und mit Silberchromat festgestellt worden. Der Einbau in die Halogenidkristalle wurde von *Hahn* als Einbau komplexer Bleihalogenidionen erklärt[13]. Beachtenswert sind auch die neueren Untersuchungen von *Booth*, bei denen Stoffe gefunden wurden, die zwar durch beschränkte Mischkristallbildung in andere Salze aufgenommen werden, wenn sie in wägbaren Mengen vorliegen, die aber nicht aus ihren hochverdünnten Lösungen eingebaut werden[26]. Bei den Versuchen von *Booth* ergab sich interessanterweise, daß die aus ihren hochverdünnten Lösungen in Kochsalzkristalle eingebauten Ionen einen starken Einfluß auf die Form der Kochsalzkristalle ausüben, wenn sie in wägbaren Mengen vorhanden sind. Offenbar ist also das Auftreten starker Bindungen eine Voraussetzung für den Einbau aus hochverdünnten Lösungen. Systematische Untersuchungen über das Auftreten anomaler Mischkristallbildung stehen noch aus.

c) Mitfällung durch Adsorption

Die Diskussion der Mitfällung durch Adsorption an Kristalloberflächen (Niederschlagsoberflächen) erfolgt am besten an Hand einer näheren Betrachtung solcher Oberflächen. Wie schon *Lottermoser* gezeigt hat, wird die Ladung von Niederschlägen durch die im Überschuß vorhandenen Ionen bestimmt; man hat sich vorzustellen, daß der Kristall eine Oberflächenschicht aufweist, in der jene den Kristall aufbauende Ionenart überwiegt, die in der Lösung im Überschuß vorhanden ist[27]. Die dadurch dem Niederschlag verliehene Aufladung wird durch einen Überschuß entgegengesetzt geladener, aber weniger fest adsorbierter Ionen, sogenannter Gegenionen, kompensiert. Diese befinden sich in einer diffusen, den Kristall umgebenden Schicht. Es ist nun durchaus einzusehen, daß Ionen, deren Wechselwirkungskräfte mit den entgegengesetzt geladenen Gitterbausteinen genügend stark sind, auch dann in die fest gebundene Oberflächenschicht eingebaut werden, wenn sie nicht mischkristallartig in den Kristall selbst aufgenommen werden können. Die Schwerlöslichkeit des Salzes (in makroskopischen Mengen), das aus den adsorbierten Ionen und den entgegengesetzt geladenen Ionen des Niederschlags besteht, kann — wie in verschiedenen Versuchsreihen festgestellt wurde (siehe z. B. [28]) — als ungefähres Maß für diese Wechselwirkungskräfte herangezogen werden. Man erkennt auch, daß Mitfällung durch einen solchen Einbau in die Oberflächenschicht vor allem dann merklich sein wird, wenn der Niederschlag eine Ladung trägt, die der der zu adsorbierenden Ionen entgegengesetzt ist. Bei Ladung gleichen Vorzeichens wirken den eben erwähnten Wechselwirkungskräften elektrostatische Kräfte entgegen. Ferner befinden sich in diesem Fall häufig merkliche Konzen-

trationen jener Ionen des Niederschlags in Lösung, die eine Ladung von gleichem Vorzeichen wie die zu adsorbierenden Ionen aufweisen; dadurch kommt es zu einer Verdrängung der Mikrokomponente aus der Oberflächenschicht. Diese Bedingungen der Mitfällung durch Adsorption sind von *Hahn* folgendermaßen formuliert worden[13, 29]: „Ein in beliebiger Verdünnung vorliegendes Ion wird an einem Niederschlag stark adsorbiert, wenn der Niederschlag eine dem Ion entgegengesetzte Ladung trägt und wenn die durch Adsorption entstandene Verbindung zwischen dem Radioelement und dem entgegengesetzt geladenen Ion im vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist." Auf die Bedeutung der Schwerlöslichkeit hatte schon *Paneth* 1914 auf Grund eines größeren Versuchsmaterials hingewiesen[30].

Der *Hahn*schen Adsorptionsregel ist hinzuzufügen, daß auch Kleinheit der Dissoziation der „Oberflächenverbindung" Mitfällung bewirken kann; z. B. wird Quecksilber(II)-Ion an Silbercyanidniederschlägen stark adsorbiert.

Adsorption tritt aber manchmal auch auf, wenn die „Oberflächenverbindung" in Makromengen nicht besonders schwerlöslich oder wenig dissoziiert ist. So wurde sehr starke Mitfällung von Mesother 2 (Actinium 228) und immerhin noch merkliche Mitfällung von Thorium X (Radium 224) an Silberhalogenidniederschlägen festgestellt[28]. Die Stärke der Wechselwirkung der absorbierten Ionen mit der Niederschlagsoberfläche ist in diesen Fällen offenbar auf die mehrfache Ladung der adsorbierten Ionen und auf die Polarisierbarkeit von adsorbierten oder Gitter-Ionen zurückzuführen.

Bemerkenswert ist auch, daß man Niederschlägen durch geringe Zusätze ein verändertes Adsorptionsverhalten verleihen kann. Ein Beispiel hiefür wurde bei der Trennung von Mesothor 1 (Radium 228) und dessen Folgeprodukt Radiothor (Thorium 228) beobachtet. Zur Trennung wird der Lösung der beiden Radioelemente Eisen(III)-Ion zugesetzt und dieses dann durch Ammoniak gefällt. Dabei wird Thorium durch Adsorption mitgefällt. In Gegenwart von Kohlendioxyd kann die Trennung jedoch nicht durchgeführt werden, da dann auch Radium mitfällt. Offenbar werden auch Carbonationen am Eisenhydroxydniederschlag adsorbiert, die dann ihrerseits die Adsorption von Radium herbeiführen.

Die quantitative Seite der Mitfällung durch Adsorption ist kompliziert. Wesentlich ist jedenfalls die Größe der Oberfläche der adsorbierenden Kristalle: Frisch gefällte Niederschläge zeichnen sich durch großes Adsorptionsvermögen aus. Wie schon erwähnt, wird der adsorbierte Anteil auch von der Stärke der Aufladung der Kristalle bestimmt. So konnten *Fajans* und *Erdey-Grúz* zeigen, daß die Adsorption von

Radioblei an vorgebildetem (ursprünglich ungeladenem) Silberbromid zunimmt, wenn man der Adsorptionslösung mehr Bromidionen zusetzt[31].

Aus dem bereits Gesagten folgt, daß man die Adsorption von Ionen verhindern kann, indem man der Lösung in größerer Konzentration andere Ionen zusetzt, die ebenfalls an dem betreffenden Niederschlag adsorbiert werden. Diese Ionen, die in der Radiochemie als „Zurückhalteträger" bezeichnet werden, verdrängen dann die Ionen, deren Adsorption verhindert werden soll, aus der Oberflächenschichte des Niederschlags. Beispielsweise kann die schon erwähnte Adsorption von Radium an Eisenhydroxydniederschlägen, die bei Gegenwart von Kohlendioxyd auftritt, durch Zugabe von Bariumionen als Zurückhalteträger verhindert werden.

Eisenhydroxydniederschläge bewirken die Mitfällung einer beträchtlichen Zahl von Ionen durch Adsorption. Sie werden daher häufig für radiochemische Trennungen und in wachsendem Maß auch für Anreicherungen im Rahmen von chemischen Bestimmungsmethoden verwendet. Das Adsorptionsverhalten solcher Niederschläge ist daher eingehender untersucht worden[32, 33].

Bei einigen Mitabscheidungen, die auf Grund der schlecht reproduzierbaren Verteilungswerte und der nicht aufgefundenen Mischkristallbildung auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen wären, wurden von *Hahn* gewisse Besonderheiten gegenüber den gewöhnlichen Mitfällungen durch Adsorption aufgefunden — vor allem hinsichtlich der Verteilung der Radioelemente in den Kristallen. Autoradiogramme zeigten, daß die Radioelemente nicht nur an der Oberfläche adsorbiert, sondern diskontinuierlich, aber doch mit einer gewissen Regelmäßigkeit in die Kristalle eingebaut worden waren[13]. An manchen Kristallen wurde eine Bevorzugung des Einbaus an gewissen kristallographischen Ebenen festgestellt. *Hahn* hat diese Erscheinung, die z. B. bei der Mitabscheidung von Radioblei, Radium und Polonium in Alkalisulfaten beobachtet wurde, als „Mitfällung durch innere Adsorption" bezeichnet. Er nimmt an, daß die Ionen des Radioelementes an den wachsenden Kristallen unter Bildung sehr schwerlöslicher Oberflächenverbindungen adsorbiert werden, die dann beim weiteren Wachstum der Kristalle nicht abgebaut, sondern durch die Entstehung neuer Schichten eingeschlossen werden. *Booth* meint demgegenüber, daß die „innere Adsorption" nicht an den Netzebenen der Kristalle, sondern an Fehlstellen erfolgt[26].

Mitfällung durch Adsorption tritt natürlich auch an Kristallen auf, bei denen es zu Einbau durch Mischkristallbildung kommt. Die Adsorptionsvorgänge spielen aber dann meistens nur eine untergeordnete Rolle.

Das systematische Studium der Mitfällungsvorgänge scheint für die chemische Analyse in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung. Vor allem kann es zur Beseitigung störender Mitfällungserscheinungen und so

zur Verbesserung der Genauigkeit analytischer Methoden beitragen. Andererseits kann die Mitfällung als Grundlage von Anreicherungsverfahren dienen und so die Steigerung von Nachweisempfindlichkeiten ermöglichen.

Adsorption

Mit Hilfe radiochemischer Methoden sind auch verschiedene Adsorptionserscheinungen an anderen Stoffen als den schon behandelten salzartigen Bodenkörpern näher untersucht worden, die für die chemische Analyse Bedeutung haben. Hier sei vor allem auf Fehler in mikroanalytischen Methoden hingewiesen, die durch Adsorption hervorgerufen werden.

Mehrere Arbeiten haben sich mit den Adsorptionsvorgängen an Gefäßwänden, insbesondere an Glas, beschäftigt. Schon frühzeitig wurden Verluste an Radioelementen durch Adsorption an Glas festgestellt[34]; weitere Untersuchungen brachten dann die ersten quantitativen Angaben[35]. Neuere Arbeiten zeigten, daß Ionenaustauschvorgänge bei der Kationenadsorption an Glas eine wichtige Rolle spielen[36–38]. Durch Versuche mit Radioblei konnte festgestellt werden, welche Ionenkonzentrationen die Verluste von Bleispuren durch Verdrängen von den Adsorptionsstellen verhindern[38]. Die Bleiadsorption erwies sich allerdings als teilweise irreversibel, d. h. es können die an Glas adsorbierten Bleiionen in einen festen Bindungszustand übergehen, aus dem sie auch durch Lösungen hoher Ionenkonzentration nicht oder nur sehr langsam wieder verdrängt werden[39]. Ähnliche Erscheinungen wurden auch an Quarzglas festgestellt, allerdings ist dort die Adsorptionskapazität wesentlich geringer.

Mit Hilfe radiochemischer Methoden wurde auch die Adsorption von Anionen an Glasoberflächen nachgewiesen und näher untersucht[40].

Daß Filterpapier Ionen aus Lösungen adsorbieren kann, ist allgemein bekannt. Bei der Aufklärung des Adsorptionsmechanismus — es handelt sich um einen reversiblen Ionenaustausch an Carboxylgruppen, die in der Zellulose stets in kleinen Mengen vorhanden sind — wurden radiochemische Methoden mit Vorteil eingesetzt[38]. Auch hier konnte angegeben werden, welche Ionenzusätze für eine Unterdrückung der Adsorption ausreichen.

Verteilung zwischen flüssigen Phasen

Bei der Untersuchung von Verteilungsgleichgewichten zwischen flüssigen Phasen haben Radioelemente vor allem dort Anwendung gefunden, wo besonders empfindlicher oder möglichst einfacher Nachweis angestrebt wurde.

Ein Beispiel für die Ausnutzung der großen Empfindlichkeit ist die Bestimmung der Löslichkeit von Wasser in verschiedenen Kohlen-

wasserstoffen[41, 42], die mit Hilfe von tritium-markiertem Wasser ausgeführt wurde. Die beiden Flüssigkeiten — Wasser und Kohlenwasserstoff — wurden nicht direkt miteinander in Berührung gebracht, um die mit großen Schwierigkeiten verbundene saubere Trennung von zwei flüssigen Phasen zu vermeiden. Statt dessen wurde ein inertes Trägergas im Kreis durch die beiden in gesonderten Gefäßen angeordneten Flüssigkeiten gepumpt und so eine gegenseitige Sättigung erzielt. Dann wurde das im Kohlenwasserstoff gelöste Wasser durch Aktivitätsmessung bestimmt. Auf Grund der verwendeten spezifischen Aktivitäten konnten noch 10^{-12} Mol Wasser nachgewiesen werden. Allerdings sind die aus solchen Versuchen berechneten Werte insofern kritisch zu betrachten, als sie eventuell auftretende Isotopeneffekte unberücksichtigt lassen.

Bekanntlich gilt der einfache *Nernst*sche Verteilungssatz nur dann, wenn der betrachtete Stoff in beiden Phasen in gleicher Form vorliegt. Ein beträchtlicher Teil der heute angewendeten Extraktionsverfahren beruht jedoch auf der Bildung von Komplexen in mindestens einer der Phasen. Zur Erfassung der für die Verteilung maßgebenden Gleichgewichte sind dann mehrere Verteilungsmessungen erforderlich. Diese können durch Heranziehung von Radioelementen sehr vereinfacht werden. Die Bedeutung der physikalisch-chemischen Untersuchung von Extraktionsverfahren hat *Sandell* in seiner Monographie über die kolorimetrische Spurenanalyse hervorgehoben[43]: „Wenn sie (die Extraktionskoeffizienten) bestimmt sein werden, wird es möglich sein, die besten Bedingungen für Extraktionstrennungen anzugeben, die derzeit noch auf vorwiegend empirischer Grundlage fußen."

Wie die Bestimmung solcher Daten die Ausarbeitung von leistungsfähigen Trennmethoden ermöglicht, zeigt die Untersuchung der Extraktion von Zirkonium und Hafnium in benzolische Lösungen des Komplexbildners Thenoyltrifluoroaceton (TTA), bei der radiochemische Methoden verwendet wurden[44]. In gesonderten Versuchsreihen wurde die Verteilung der beiden Metalle bei konstantem p_H (2-m Perchlorsäure) in Abhängigkeit von der Konzentration des TTA in der Benzolphase untersucht. Dabei ergab sich, daß der Verteilungskoeffizient zwischen Benzol und Wasser mit der vierten Potenz der TTA-Konzentration ansteigt, daß also im Benzol Komplexe vorliegen, die sich aus einem Metallion und vier TTA-Ionen zusammensetzen. Das Verhältnis zwischen den Gleichgewichtskonstanten der Extraktion für die beiden Elemente wurde zu ungefähr 20 bestimmt. Durch Auswahl geeigneter Volumina und Konzentrationen der TTA-Lösung konnten dann befriedigende Trennungen von Zirkonium und Hafnium durchgeführt werden: So genügten zwei Extraktionen mit 0,025-m TTA-Lösung, um das Verhältnis der Zirkonium- und Hafniumkonzentrationen einer Lösung von 0,6 auf 0,01 zu senken.

Die Bestimmung von Verteilungsgleichgewichten nach radiochemischen Methoden ist auch zur Feststellung komplizierterer Komplexbildungs- und Hydrolysevorgänge in wäßrigen Lösungen herangezogen worden. Ein Beispiel hiefür ist die Untersuchung der Komplexbildung von Thorium mit Acetylaceton[45]. Die beobachteten Verteilungswerte des Thoriums, die mit Hilfe von trägerfreiem Thorium 234 (Uran X_1) bestimmt wurden, ergaben folgendes Bild von der Extraktion mit Lösungen von Acetylaceton in Benzol: In die Benzolphase wird nur der ungeladene Komplex, der aus einem Thorium-Ion und vier Acetylaceton-Ionen besteht, aufgenommen. In der wäßrigen Lösung liegen alle Komplexe bis zum ungeladenen Komplex vor, d. h. Komplexe, die ein Thorium-Ion und ein bis vier Acetylaceton-Ionen enthalten. Negativ geladene und mehrkernige Komplexe werden nicht gebildet. Aus den gemessenen Verteilungswerten, die über ein Bereich von sechs Zehnerpotenzen variierten, konnten die Bildungskonstanten der vier Komplexe berechnet werden.

Auch bei der Bestimmung der Dissoziation von in Wasser schwerlöslichen Komplexbildnern kann, wie am Beispiel des Dithizons gezeigt wurde, die Empfindlichkeit des Nachweises von Radioelementen ausgenützt werden[46]. Die Bestimmung solcher Dissoziationskonstanten kann grundsätzlich durch Messung der Löslichkeit des Komplexbildners in wäßrigen Lösungen erfolgen, jedoch sind die gewöhnlichen Methoden hiefür zu wenig empfindlich. Die empfindliche radiochemische Methode besteht aus folgenden Schritten: Der mit dem Komplexbildner gesättigten Lösung setzt man ein radioaktiv markiertes Metallion im Überschuß zu, das mit dem Komplexbildner einen in organischen Lösungsmitteln bevorzugt löslichen Komplex gibt. (Bei der Bestimmung der Löslichkeit von Dithizon wurde Radiosilber verwendet.) Dann schüttelt man mit einem entsprechenden organischen Lösungsmittel und stellt durch Aktivitätsmessung fest, welche Menge des Metallions in die organische Phase aufgenommen wurde. Ist die Löslichkeit des Metallions selbst in der organischen Phase gering, was in vielen Fällen zutrifft, so ist die beobachtete Aufnahme zur Gänze auf den Komplexbildner zurückzuführen. Führt man diese Bestimmung bei verschiedenen p_H-Werten aus, so kann aus den so gemessenen Gehalten der wäßrigen Lösung an Komplexbildner, die ja die Summe der Gehalte an undissoziiertem und an dissoziiertem Stoff darstellen, die Dissoziationskonstante berechnet werden.

Ionenaustauscher

Zahlreiche Arbeiten über Ionenaustauscher, darunter auch solche über ihr physikalisch-chemisches Verhalten, sind von den Erfordernissen der Radiochemie angeregt worden und haben sich daher auch häufig radiochemischer Methoden bedient. Für die Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten sind Radioelemente vor allem dann verwendet

worden, wenn die Konzentration der einen Ionenart in Lösung und Austauscher gegenüber der Konzentration der anderen Ionenart klein gehalten werden mußte (siehe z. B. [47]). Aber auch bei größeren Ionenkonzentrationen zieht man gerne Radioelemente zur Messung der Gleichgewichte heran (siehe z. B. [48]). Auf die Ergebnisse solcher Untersuchungen kann hier nicht näher eingegangen werden.

Nützlich ist eine von *Schubert* vorgeschlagene Methode, bei der Ionenaustauscher zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten herangezogen werden[49–51]. Bei Verwendung von Radioelementen bietet die Methode besondere Vorteile. Liegt nämlich ein Ion nur in sehr geringer Konzentration vor und hält man die Konzentration der anderen Ionen konstant, so ist das Verhältnis seiner Konzentrationen im entsprechenden Ionenaustauscher und in der Lösung konstant. Nimmt das Ion in der Lösung aber an einem Komplexbildungsvorgang teil, bei dem nicht in den Austauscher aufgenommene Komplexe gebildet werden, so kann aus der sich ergebenden Verringerung der Adsorption des Ions, die bei Verwendung von Radioelementen durch Aktivitätsmessung leicht festzustellen ist, die Komplexbildungskonstante berechnet werden. Hier sei nur ein einfacher Fall der Komplexbildung diskutiert: Das in sehr geringer Menge vorliegende radioaktiv markierte Kation M^{+m} bildet mit n Anionen A^{-a} einen neutralen oder negativ geladenen Komplex ($m - na \leqq 0$):

$$M^{+m} + nA^{-a} \rightleftharpoons (MA_n)^{m-na}.$$

Für die Komplexbildungskonstante gilt also:

$$K_c = \frac{[(MA_n)^{m-na}]}{[M^{+m}] \cdot [A^{-a}]^n}$$

Die Verteilung des markierten Kations zwischen Austauscher und Lösung kann durch die Größe

$$K_d = \frac{\text{Aktivität pro Gramm Austauscher}}{\text{Aktivität pro Volumen Lösung}}$$

angegeben werden. Mißt man nun die Verteilung des Radioelementes in Abwesenheit und dann in Anwesenheit des Komplexbildners — alle anderen Bedingungen (pH, Ionenstärke, Temperatur) werden konstant gehalten —, so erhält man Werte für K_d° bzw. K_d. Aus diesen Werten kann dann K_c berechnet werden:

$$K_c = \frac{K_d^\circ / K_d - 1}{[A^{-a}]^n}$$

Die Methode läßt sich auch auf komplizierte Komplexbildungsgleichgewichte ausdehnen[52, 53]. So wurden im System Beryllium-Citrat

die Komplexbildungskonstanten der drei Komplexe BeH_2Cit^+, $BeHCit^\circ$ und $BeCit^-$ bestimmt und überdies festgestellt, daß bei höheren pH-Werten mehrkernige Komplexe gebildet werden[53].

Bei der Untersuchung der Kinetik des Ionenaustausches, deren Kenntnis z. B. für die Ausarbeitung chromatographischer Methoden Bedeutung hat, haben radiochemische Methoden häufig Verwendung gefunden. Das gilt vor allem für die Messung von Austauschgeschwindigkeiten im Gleichgewicht, die überhaupt nur mit Hilfe von Isotopen möglich sind. Bei diesen Bestimmungen wurde ein mit Radioelement beladener Ionenaustauscher in eine inaktive Lösung gebracht, die in chemischer Hinsicht die gleiche Zusammensetzung aufwies, wie die Lösung die mit dem beladenen Austauscher vorher im Gleichgewicht gewesen war. Die Geschwindigkeit des Austausches gegen die gut gerührte Lösung konnte dann durch Aktivitätsmessung an kleinen, der Lösung entnommenen Proben verfolgt werden. Die Messung der Austauschgeschwindigkeit im Gleichgewicht hat den Vorteil, daß während des Versuches keine störenden Änderungen im System stattfinden, z. B. bleiben der Quellungsgrad des Austauschers und die Konzentration aller gelösten Stoffe konstant. Nach dieser Methode wurden die Austauschgeschwindigkeiten verschiedener Ionenarten untersucht und verschiedene Austauschermodifikationen miteinander verglichen[54, 55].

Im Zusammenhang mit der Chromatographie an Ionenaustauschersäulen sei noch auf die Bedeutung einer Kenntnis der Austauschgeschwindigkeiten zwischen freien Ionen und den komplex gebundenen Formen hingewiesen. Als Elutionsmittel bei der Chromatographie kommen nur Komplexe mit großer Austauschgeschwindigkeit in Frage. Diese Geschwindigkeiten können mit Hilfe von Radioelementen in einfacher Weise gemessen werden. Man kann z. B. eine Lösung des Komplexes mit einer Lösung der freien Ionen in markierter Form mischen und dann nach verschiedenen Zeiten aus aliquoten Teilen der Lösung die freien Ionen durch geeignete Methoden abtrennen. Die Abnahme der spezifischen Aktivität zeigt dann an, wie schnell der Austausch vor sich geht.

Zusammenfassung

Einleitend wird auf die Faktoren hingewiesen, die für die Eignung radioaktiver Stoffe zur Untersuchung der physikalisch-chemischen Grundlagen der Analyse maßgebend sind: Empfindlichkeit und Einfachheit des Nachweises, Gelegenheit zu zerstörungsfreien Untersuchungen und Unterscheidbarkeit zwischen „radioaktiv markierten" und chemisch gleichartigen, aber inaktiven Stoffen. Die Bedeutung der Radiochemie für die Theorie der chemischen Analyse wird durch die Besprechung von Studien verschiedener Vorgänge — Fällung und Mitfällung, Adsorption an Niederschlägen, Gefäßwänden und Filtermedien, Verteilung

zwischen flüssigen Phasen und Austausch an Ionenaustauschern — aufgezeigt.

Summary

First of all, the factors are pointed out which are decisive in determining the suitability of radioactive materials for the study of the physical-chemical bases of the analysis. They are: sensitivity and simplicity of the test, opportunity for interference — free studies and the ability to distinguish between radioactively tagged and chemically similar but inactive materials. The importance of radiochemistry to the theory of chemical analysis is demonstrated by the discussion of studies of various processes: precipitation and coprecipitation; adsorption on precipitates, walls of containers and filter media; distribution between liquid phases; and exchange on ion exchangers.

Résumé

L'auteur met tout d'abord l'accent sur les facteurs qui montrent que les substances radioactives sont appropriées aux recherches concernant les bases physicochimiques de l'analyse; ce sont la sensibilité et la simplicité des identifications, la possibilité de travailler sans destruction de la matière, ainsi que la possibilité de différencier les substances marquées par leur radioactivité des substances chimiques identiques mais inactives. L'importance de la radiochimie relativement aux théories de l'analyse chimique est mise en valeur par la description des études de différents phénomènes analytiques tels que précipitation et coprécipitation, adsorption sur les précipités, influence des parois des récipients et des matériaux filtrants, apparition de deux phases liquides et échanges sur matériaux échangeurs d'ions.

Diskussion

H. *N. Getoff* (Wien): Technisches Zirkonium enthält gewöhnlich 3 bis 5% Hafnium. Ich möchte fragen, ob nach der Neutronenbestrahlung derartiger Proben aus den erzeugten Aktivitäten auf Grund des im Vergleich zu Zirkonium sehr großen Einfangquerschnittes des Hafniums für thermische Neutronen auf den Hafniumgehalt der Proben geschlossen werden kann?

H. *T. Schönfeld:* Sie meinen also, ob eine Aktivierungsanalyse möglich ist? Ja, eine solche Analyse von Zirkonium-Hafnium-Gemischen ist möglich und es sind schon mehrere Arbeiten hierüber veröffentlicht worden. Die Methoden für die Bestimmung kleiner Hafniumgehalte in Zirkonium sind verhältnismäßig einfach und man hat mit ihnen gute Ergebnisse erzielt. Bei derartigen Bestimmungen kann man — eben wegen der stark verschiedenen Wirkungsquerschnitte — meist ohne chemische Abtrennung arbeiten. Diese Methoden sind aber nicht auf Zirkonium-Hafnium-Gemische beliebiger Zusammensetzung anwendbar; ihre Genauigkeit ist bei größeren Hafniumgehalten und insbesondere bei zirkoniumhältigem Hafnium ungenügend. In diesen Fällen kann man dann Zirkonium durch Aktivierungsanalyse bestimmen, wofür allerdings chemische Abtrennung der erzeugten Radioelemente erforderlich ist.

Literatur

[1] *E. Broda* und *T. Schönfeld*, Radiochemische Methoden der Mikrochemie, in: Handbuch der mikrochemischen Methoden. Hrsg. von *F. Hecht* und *M. K. Zacherl*, Band II. Wien: Springer Verlag 1955.

[2] *E. Broda* und *T. Schönfeld*, Chimica et Industria **1956**, 27,

[3] *H. Götte*, Mikrochim. Acta [Wien], **1956**, 27.
[4] *G. Hevesy* und *F. Paneth*, Z. anorg. Chem. **82**, 323 (1913).
[5] *B. N. Cacciapuoti* und *F. Ferla*, Ann. chim. applicata **29**, 166 (1939).
[6] *F. Paneth*, Z. Elektrochem. **28**, 113 (1922).
[7] *F. Paneth* und *W. Vorwerk*, Z. physik. Chem. **101**, 445, 480 (1922).
[8] *F. Paneth*, J. chim. phys. **45**, 205 (1948).
[9] *I. M. Kolthoff* und *C. Rosenblum*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 116 (1936).
[10] *F. Paneth* und *W. Thimann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1215 (1924).
[11] *I. M. Kolthoff* und *C. Rosenblum*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2656 (1933); **56**, 1264, 1658 (1934); **57**, 597, 607 (1935); **58**, 116 (1936).
[12] *I. M. Kolthoff* und *F. T. Eggertsen*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2125 (1940); **63**, 1412 (1941).
[13] *O. Hahn*, Applied Radiochemistry. Ithaca: Cornell 1936.
[14] *N. A. Bonner* und *M. Kahn*, in: Radioactivity Applied to Chemistry (Hrsg. von *A. C. Wahl* und *N. A. Bonner*). New York: Wiley. 1951.
[15] *E. Broda* und *T. Schönfeld*, Radiochemische Methoden der Mikrochemie, in: Handbuch der mikrochemischen Methoden. Hrsg. von *F. Hecht* und *M. K. Zacherl*, Band II. Wien: Springer-Verlag. 1955. S. 40 bis 50.
[16] *H. Doerner* und *W. Hoskins*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 662 (1925).
[17] *W. Chlopin*, Z. anorg. Chem. **143**, 97 (1925).
[18] *W. Chlopin* und *B. Nikitin*, Z. anorg. Chem. **166**, 311 (1927).
[19] *W. Chlopin* und *A. Polessitzky*, Z. anorg. Chem. **172**, 310 (1929).
[20] *W. Chlopin*, *A. Polessitzky* und *P. Tolmatscheff*, Z. physik. Chem., Abt. A **145**, 57 (1929).
[21] *W. Chlopin* und *A. Polessitzky*, Z. physik. Chem., Abt. A **145**, 67 (1929).
[22] *W. Chlopin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2653 (1931).
[23] *N. Riehl* und *H. Käding*, Z. physik. Chem., Abt. A **149**, 180 (1930).
[24] *R. Mumbrauer*, Z. physik. Chem., Abt. A **156**, 113 (1931).
[25] *H. Käding*, Z. physik. Chem., Abt. A **162**, 174 (1932).
[26] *A. H. Booth*, Trans. Faraday Soc. **47**, 633, 640 (1951).
[27] *A. Lottermoser*, J. prakt. Chem. **72**, 39 (1905); **75**, 374 (1906).
[28] *L. Imre*, Z. physik. Chem., Abt. A **153**, 127 (1931).
[29] *O. Hahn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2015 (1926).
[30] *F. Paneth*, S. B. Wien. Akad. Wiss. **123**, 2349 (1914).
[31] *K. Fajans* und *T. Erdey-Grúz*, Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 97 (1932).
[32] *M. H. Kurbatov*, *Fu-Chun Yu* und *J. D. Kurbatov*, J. Chem. Physics **16**, 87 (1948).
[33] *M. H. Kuratov*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 858 (1949).
[34] *K. Horovitz* und *F. Paneth*, S. B. Wien. Akad.Wiss. **123**, 1819 (1914).
[35] *H. Leng*, S. B. Wien. Akad. Wiss. **136**, 19 (1927).
[36] *J. W. Hensley*, *A. O. Long* und *J. E. Willard*, Ind. Eng. Chem. **41**, 1415 (1949).
[37] *A. O. Long* und *J. E. Willard*, Ind. Eng. Chem. **44**, 916 (1952).
[38] *T. Schönfeld* und *E. Broda*, Mikrochem. **36/37**, 485 (1951).
[39] *T. Schönfeld* und *S. Neumann*, Mh. Chem. **85**, 921 (1954).
[40] *J. W. Hensley*, J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 188 (1951).
[41] *G. G. Joris* und *H. S. Taylor*, J. Chem. Physics **16**, 45 (1948).
[42] *C. Black*, *G. G. Joris* und *H. S. Taylor*, J. Chem. Physics **16**, 537 (1948).
[43] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2. Aufl. New York: Interscience. 1950.
[44] *E. F. Huffman* und *L. J. Beaufait*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3179 (1949).
[45] *J. Rydberg*, Acta Chem. Scand. **4**, 1503 (1950).

[46] *D. Dyrssen* und *B. Hök*, Svensk Kem. Tidskr. **64**, 80 (1952).
[47] *G. E. Boyd, J. Schubert* und *A. W. Adamson*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2818 (1947).
[48] *B. Soldano*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1334 (1955).
[49] *J. Schubert*, J. Physic. Coll. Chem. **52**, 350 (1948).
[50] *J. Schubert, E. R. Russell* und *L. S. Myers*, J. Biol. Chem. **185**, 387 (1950).
[51] *J. Schubert* und *A. Lindenbaum*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3529 (1952).
[52] *S. Fronaeus*, Acta Chem. Scand. **5**, 859 (1951).
[53] *I. Feldman, T. Y. Toribara, J. R. Havill* und *W. F. Neuman*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 878 (1955).
[54] *G. E. Boyd* und *B. A. Soldano*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6091, 6099, 6105, 6107 (1953).
[55] *G. E. Boyd, B. A. Soldano* und *O. D. Bonner*, J. Physic. Chem. **58**, 456 (1954).

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Eine einfache und empfindliche Methode zur Bestimmung von Radiokohlenstoff (^{14}C)

Von

L. Sverak

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 26. April 1955)

In den letzten Jahren hat das langlebige Kohlenstoffisotop ^{14}C in vielen Zweigen der Wissenschaft besondere Bedeutung erlangt, was sich auch in einer steigenden Anzahl von Veröffentlichungen äußert. Dabei hat man sich auch besonders mit der empfindlichen Bestimmung von Radiokohlenstoff befaßt, da die einfache Messung mit dem Fensterzählrohr wegen der Weichheit der β-Strahlung des ^{14}C in vielen Fällen nicht anwendbar ist. Es haben sich hauptsächlich drei Gruppen von empfindlichen Bestimmungsmethoden entwickelt: Die Messung mit dem „Innen"-Zählrohr, mit der Photoplatte und nach der Szintillationsmethode. Ein wesentlicher Gesichtspunkt ist dabei die Erzielung eines möglichst niedrigen Leerwertes, dessen Größe ein entscheidendes Kriterium für die Empfindlichkeit der Bestimmungsmethode ist. Es sei an dieser Stelle kurz das Wesentliche der genannten Methoden beschrieben.

Bei der photographischen Methode wird die Probe in flüssiger Form in eine dünnwandige Glaskapillare eingebracht, die dann in eine elektronenempfindliche Bromsilberemulsion eingebettet wird. Nach längerdauernden Expositionszeiten werden die Bahnspuren der Elektronen, die durch die Glaswand hindurch in die Emulsion eingetreten sind, visuell ausgezählt. Die Methode hat den Vorteil sehr niedriger Erfassungsgrenze und geringen apparativen Aufwands, ist aber mühsam. Die eingesetzten Mengen Kohlenstoff sind von der Größenordnung 10^{-4} Millimol. Die Zählausbeute beträgt ca. 40%[1].

Die Szintillationsmethode beruht darauf, daß die durch einen ionisierenden Strahl in einer geeigneten Substanz hervorgerufene kurzdauernde Leuchterscheinung über einen Photoelektronenvervielfacher mit

anschließender hoher Verstärkung von einem Zählwerk registriert wird. Die spontane Emission thermischer Elektronen innerhalb des Vervielfachers verursacht einen hohen Leerwert. Am einfachsten läßt sich dieser Teil des Leerwertes durch Kühlung des Vervielfachers herabsetzen[2]. Neuerdings verwendet man aber zur Herabsetzung dieser Leerwertkomponente zwei Elektronenvervielfacher in Koinzidenzschaltung[2]. Schließlich kann die weitere Leerwertkomponente, die von der kosmischen Strahlung herrührt, durch Verwendung von Schirmzählrohren in Antikoinzidenzschaltung eliminiert werden, wenn höchste Empfindlichkeit erreicht werden soll[3]. Wie leicht ersichtlich, ist bei Arbeiten mit dem Szintillationszähler der apparative Aufwand beträchtlich. Auch liegt die Zählausbeute nur bei ca. 70%.

Bei der Messung mit dem „Innenzählrohr" wird die aktive Probe als Gas, als Flüssigkeit oder als fester Körper ins Innere des Zählrohres gebracht. Die besten Ausbeuten liefern die Methoden, bei denen die zu messende Kohlenstoffverbindung direkt als Zählrohrfüllgas verwendet wird, wobei man entweder im Proportionalbereich oder im Geiger-Bereich arbeiten kann. Die am meisten verwendeten Verbindungen sind Kohlendioxyd, Acetylen und Methan. Am einfachsten ist es wohl, Kohlendioxyd als Füllgas zu verwenden, da man alle Kohlenstoffverbindungen leicht in Kohlendioxyd überführen kann. Es ist jedoch oft behauptet worden, daß sich Kohlendioxyd zur Füllung von Zählrohren nicht gut eigne[4, 5]. Daher wird reines Kohlendioxyd zumeist nur zur Füllung von Proportionalzählrohren verwendet[6].

Die Arbeit im Geiger-Bereich bietet gegenüber der Arbeit im Proportionalbereich den grundsätzlichen Vorteil wesentlich größerer Einfachheit des Gerätes. Doch glaubten die meisten Autoren, im Geiger-Bereich nur mit Zusatz von Fremdgasen, z. B. Schwefelkohlenstoff[4], zum Kohlendioxyd brauchbare Konstanzbereiche erhalten zu können. Im Gegensatz dazu verwendet die an unserem Laboratorium entwickelte Methode reines Kohlendioxyd (ohne Zusatz von Fremdgasen) für Geiger-Zählrohre[7]. Die Zählrohrausbeuten, die durch das Verhältnis von aktivem und inaktivem Volumen bestimmt sind, sind gut (80 bis 90%). Die Konstanzbereiche sind lang (ca. 400 Volt) und weisen praktisch keine Steigung auf.

Die Kohlensäure wird aus Bariumcarbonat entwickelt und muß nicht besonders vorgereinigt werden. Sie soll nur frei von Luft sein; auch empfiehlt sich gute Trocknung. Eine Füllung des Zählrohrs beansprucht nur 15 Minuten. Aus diesem Grunde eignet sich die Methode besonders für Serienuntersuchungen. Die verwendeten Zählrohre (Abb. 1) bestehen aus einem Messing- oder Kupferrohr (Kathode), an dessen Enden zwei Glaskappen, die mit einem Hahn bzw. einem gläsernen Kühlfinger versehen sind, vakuumdicht angekittet werden. Als Anode

dient ein 0,1 mm starker Wolframfaden, der zentrisch gespannt wird. Da Kohlendioxyd kein selbstlöschendes Gas ist, werden die Zählrohre mit einem äußeren Löschkreis betrieben.

Für die Empfindlichkeit der Messung ist letzten Endes der Leerwert entscheidend. Zur Herabsetzung des Leerwertes müssen Geiger- wie

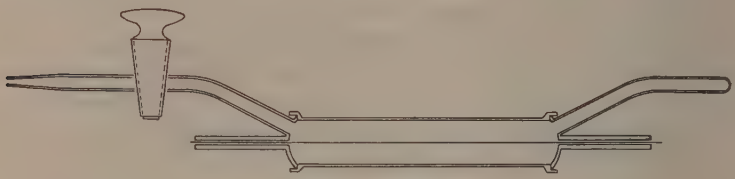


Abb. 1. Gaszählrohr

auch Proportionalzählrohre gepanzert werden. Letztere werden außerdem häufig mit besonderen elektronischen Kreisen betrieben, die zur Aussonderung der Impulse richtiger Höhe dienen[8—10]. Das Blei (Eisen, Quecksilber) der Panzerung schützt vor der radioaktiven Strahlung der Umgebung, absorbiert aber nur einen Teil der auftreffenden kosmischen Strahlung. Der Hauptanteil des Leerwertes, der durch die kosmische Strahlung verursacht wird, kann durch Panzerung nicht beseitigt werden. Daher haben wir für die von uns verwendeten Geiger-Zählrohre zur Unterdrückung dieses Anteiles ein Antikoinzidenzgerät gebaut[11].

Die Wirkung dieses Gerätes beruht darauf, daß die harte Komponente der kosmischen Strahlung wegen ihrer großen Durchdringungskraft imstande ist, gleichzeitig nicht nur das Meßzählrohr, sondern auch die „Schirmzählrohre" auszulösen, die um das Meßzählrohr angeordnet sind. Auch tritt die kosmische Strahlung häufig in Schauern auf, wodurch ebenfalls eine Vielzahl von benachbart angeordneten Zählrohren gleichzeitig betätigt wird. Wenn man nun eine elektronische Schaltung verwendet, die automatisch alle jene Impulse von der Zählung ausscheidet, die außer im Meßzählrohr gleichzeitig in einem der Schirmzählrohre auftreten, so wird dadurch der Leerwertanteil, der durch die kosmische Strahlung verursacht ist, weitgehend ausgeschaltet. Die Impulse aus dem Meßzählrohr, die nicht von gleichzeitigen Impulsen in einem der Schirmzählrohre begleitet sind, müssen durch Radioaktivität hervorgerufen sein.

Der von uns verwendete Antikoinzidenzkreis ist ein modifizierter Koinzidenzkreis nach *Bothe*. Der Löschkreis besteht aus einem Pentodenunivibrator mit anschließender Verstärkerstufe. Abb. 2 gibt schematisch die Antikoinzidenzschaltung wieder. Auffallend ist die Einfachheit der Anordnung.

Die negativen Impulse aus dem Meßzählrohr werden in einem Pento-

denunivibrator rechteckig gemacht, in einem Verstärker umgekehrt und über einen Kondensator der Kathode des Zählrohres zugeführt. Die Einstellung der Löschimpulsbreite erfolgt so, daß die Entladung

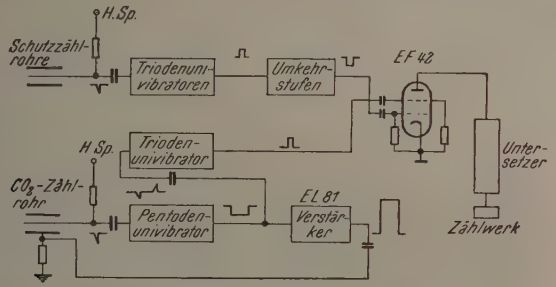


Abb. 2. Schema der Antikoinzidenzschaltung

im Zählrohr sicher gelöscht wird, aber andererseits keine übermäßigen Verluste an echten Zählimpulsen durch zufällige Koinzidenzen entstehen.

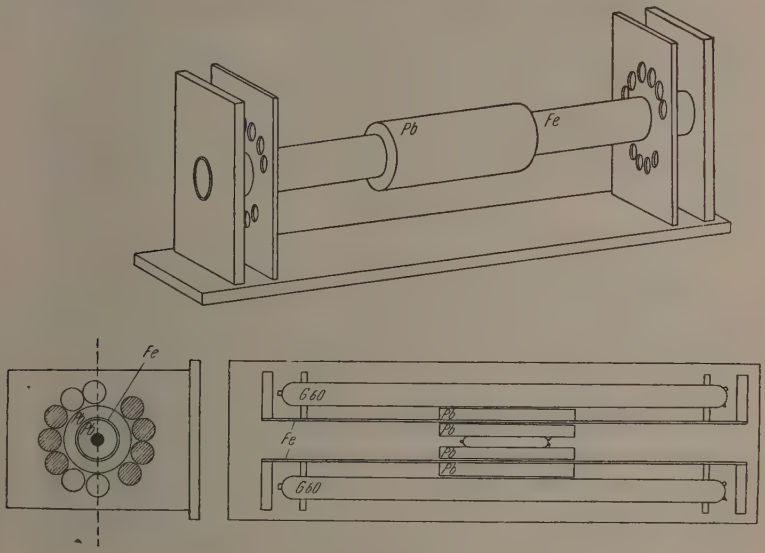


Abb. 3. Anordnung von Panzer und Zählrohren

Gleichzeitig werden die Impulse aus dem Pentodenunivibrator differenziert und über einen Triodenunivibrator dem Schirmgitter einer Pentode EF 42 (Antikoinzidenzstufe) zugeführt. Dem Steuergitter dieser Pentode werden über Triodenunivibratoren und Umkehrstufen

die Impulse aus den Schirmzählrohren zugeführt. Sie bleibt gesperrt, wenn Schirm- und Steuergitterimpuls gleichzeitig auftreten.

Die geometrische Anordnung der Schutzzählrohre und des Panzers gibt Abb. 3 wieder. In besonderen Versuchen wurde festgestellt, daß es günstiger ist, die Schirmzählrohre oberhalb und unterhalb des Meßzählrohres statt seitlich anzuordnen. Die Schirmzählrohre sind „G-60"-Zählrohre der Twentieth Century Electronics Co., England. Die Panzerung besteht aus zwei konzentrischen Bleizylindern von je 2,5 cm Wandstärke.

Mit dieser Anordnung konnten wir den Leerwert eines Kupferzählrohres von 9,5 cm Kathodenlänge und 1,5 cm Durchmesser von 50 Stößen/min ohne Panzerung oder Antikoinzidenz auf 4,8 Stöße/min herabsetzen. Offenbar könnte bei Verwendung von mehr Schutzzählrohren und stärkerer Panzerung der Leerwert noch weiter herabgesetzt werden.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Leistungsfähigkeit der wichtigsten, heute üblichen Methoden zur empfindlichen Bestimmung

Tabelle 1

	Erfassungsgrenze (Curie)	Eingesetzte Menge C (Millimol)	Grenzaktivität (Curie/Millimol)
Geigerzählrohr, AK[11]	$2{,}2 \cdot 10^{-12}$	0,75	$2{,}7 \cdot 10^{-12}$
Proportionalzähler, CO_2, AK[10]	$6 \cdot 10^{-12}$	1000	$6 \cdot 10^{-15}$
Proportionalzähler, C_2H_2, AK[9]	$1 \cdot 10^{-12}$	75	$1{,}3 \cdot 10^{-14}$
Libby-Zählrohr, AK[12]	$2 \cdot 10^{-12}$	660	$7 \cdot 10^{-14}$
Szintillationszähler[2]	$3 \cdot 10^{-11}$	250	$2 \cdot 10^{-14}$
Photoplatte[1]	$1 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot {}^{-11}$

AK = Antikoinzidenz.

von Radiokohlenstoff. Die Erfassungsgrenze sei dabei stets dadurch definiert, daß die zu messende Aktivität der Probe dem Leerwert des Gerätes gleichkommt. Natürlich lassen sich in allen Fällen auch noch wesentlich niedrigere Aktivitäten messen.

Wie aus der Tabelle 1 leicht ersichtlich ist, wird man sich bei der Wahl der Meßmethode nicht nur nach der Erfassungsgrenze, sondern auch nach der für jede Probe zur Verfügung stehenden Menge Kohlenstoff zu richten haben. Beispielsweise wird sich der Proportionalzähler, etwa nach *Fergusson*, dann bewähren, wenn eine große Masse an wenig aktivem Kohlenstoff zur Verfügung steht, die photographische Methode hingegen dann, wenn die Probemasse sehr klein ist.

Im ganzen scheint jedoch, daß für mikrochemische Reihenuntersuchungen, besonders z. B. für Zwecke der Biochemie, in den meisten Fällen die Verwendung des Gas-Geiger-Zählrohres, gegebenenfalls unter Anschluß an Antikoinzidenzschaltung, die größten Vorteile bietet.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur empfindlichen Bestimmung von Radiokohlenstoff (^{14}C) beschrieben, die sich besonders für Serienuntersuchungen eignet. Reines Kohlendioxyd wird zur Füllung von Geiger-Zählrohren verwendet, die mit einem äußeren Löschkreis betrieben werden. Die Ausbeute ist gut (80 bis 90%) und die Konstanzbereiche sind lang (ca. 400 Volt). Da für die Empfindlichkeit der Messung letzten Endes der Leerwert entscheidend ist, wurde zum Anschluß an die verwendeten Gas-Geiger-Zählrohre ein Antikoinzidenzgerät gebaut, mit dessen Hilfe es gelang, den Leerwert um einen Faktor 10 herabzusetzen.

Außerdem wird ein kurzer Überblick über die heute üblichen Methoden zur empfindlichen Bestimmung von Radiokohlenstoff gegeben und werden deren Vor- und Nachteile besprochen. Ihre Leistungsfähigkeit ist in einer Tabelle angeführt.

Summary

A method is described for the sensitive determination of radio carbon ^{14}C, which is especially suited to series studies. Pure carbon dioxide is used to fill Geiger counter tubes, which are operated with an external quenching circuit. The yield is excellent (80 to 90%) and the constance ranges are long (about 400 V).

Since, in the final analysis, the blank value is decisive for the sensitivity of the measurements, an anticoincidence device was built in conjunction with the gas Geiger counter tube and with its aid it was possible to lower the blank value by a factor of 10.

Furthermore, a short survey is given of the present methods of accurately determining radio carbon; their advantages and disadvantages are discussed. A table shows their efficiency.

Résumé

Description d'une méthode sensible de dosage du radiocarbone (^{14}C) particulièrement appropriée aux déterminations en série. On utilise de l'anhydride carbonique pour le remplissage de tubes compteurs de *Geiger* qui fonctionnent à l'aide d'un circuit extérieur d'extinction. On obtient un bon rendement (80 à 90%) et un domaine de constance étendu (environ 400 V). La valeur à blanc étant en dernière analyse déterminante pour la sensibilité de la mesure, on a adjoint au tube compteur de *Geiger* pour les gaz, un dispositif d'anti-coïncidence grâce auquel il a été possible de diviser la valeur à blanc par un facteur 10.

L'auteur donne en outre un bref aperçu des méthodes aujourd'hui courantes pour la détermination sensible du radiocarbone et discute de leurs avantages et de leurs inconvénients. Les résultats qu'elles permettent d'obtenir sont rassemblés dans un tableau.

Diskussion

H. *N. Getoff* (Wien): Welcher ist der günstigste Druck, bei dem die Kohlenstoff-Gas-Zählrohre gefüllt werden sollen und unter welchem Verhältnis werden Zusatzgase, wie z. B. Argon oder Alkohol zugemischt?

Fr. *L. Sverak:* Ich glaube besonders betont zu haben, daß wir für unsere Geigerzählrohre reines Kohlendioxyd, ohne Zusatz von Fremdgasen verwenden,

und daß es möglich ist, unter diesen Bedingungen ordentliche Konstanzbereiche zu erhalten. Der Druck im Zählrohr soll mehr als 100 mm betragen. Unterhalb dieses Druckes bekommt man keine brauchbaren Konstanzbereiche. Warum dies so ist, ist uns selbst nicht ganz klar, doch haben zahlreiche Experimente diese Tatsache bestätigt. — Von 100 mm bis zu einer Atmosphäre ist jeder Zählrohrfülldruck gleich geeignet.

H. *N. Getoff:* Man kann also sagen, daß dann das Plateau unabhängig vom Druck ist.

Fr. *L. Sverak:* Ja, der Konstanzbereich ist unabhängig davon, die Arbeitsspannung steigt natürlich mit dem Druck, wie es bei allen Zählrohren der der Fall ist.

H. *E. Broda* (Wien): Wie wir auf der Tabelle gesehen haben, die Frau Dr. *Sverak* aufgeschrieben hat, gibt es eine Vielzahl von Meßmethoden für Radiokohlenstoff; dabei war diese Liste noch keineswegs vollständig. Daher ist es für denjenigen, der beginnt, mit Radiokohlenstoff zu arbeiten, immer etwas verwirrend, sich dieser Vielfalt von Meßmethoden gegenüberzusehen. Die Auswahl, welche Methode nun für den bestimmten Zweck die richtige ist, ist nicht ganz einfach. Für verschiedene Anwendungsgebiete sind eventuell verschiedene Meßverfahren zu wählen. Es ist sowohl die spezifische, als auch die Gesamtaktivität zu berücksichtigen. Dabei kann die Gesamtaktivität in Curie und die spezifische Aktivität in Curie pro Mol ausgedrückt werden. Z. B. wäre das Meßverfahren von *Libby* zur Altersbestimmung — obwohl die Erfassungsgrenze sehr niedrig ist — für biochemische Zwecke oder analytisch-chemische Zwecke ungeeignet; denn die Füllung eines solchen Zählrohres erfordert nicht weniger als ungefähr 8 g elementaren Kohlenstoff! Erstens ist es unbequem und auch „gefährlich" den Kohlenstoff in die elementare Form überzuführen. Gefährlich insofern, als man eine sehr große Oberfläche bekommt und damit die Möglichkeit der Adsorption radioaktiver Verunreinigungen sehr groß ist. Außerdem hat man in der Biochemie und auf anderen Gebieten für die analytisch-chemische Methoden gebraucht werden, in den seltensten Fällen Proben, aus denen man 8 g elementaren Kohlenstoff gewinnen könnte. Das würde ja ungefähr 100 g lebenden Gewebes für eine einzige Bestimmung entsprechen! Die Methode, die Frau Dr. *Sverak* hier beschrieben hat, ist insofern viel günstiger, als nur einige Milligramm Kohlenstoff erforderlich sind.

Literatur

[1] *M. Reinharz* und *G. Vanderhaeghe*, Nuovo Cimento **12**, 243 (1954).

[2] *B. N. Audric* und *J. V. P. Long*, Radioisotope Conference **1954**, Harwell, Vol. 2.

[3] *R. D. Hiebert* und *R. J. Watts*, Nucleonics **11**, (12), 38 (1953).

[4] *S. C. Brown* und *W. W. Miller*, Rev. Sci. Instruments **18**, 496 (1947).

[5] *J. Labeyrie*, J. physique Radium **12**, 146 (1951).

[6] Siehe z. B. *E. Fünfer* und *H. Neuert*, Zählrohre und Szintillationszähler. Karlsruhe: G. Braun. 1954.

[7] *E. Broda* und *G. Rohringer*, Z. Naturforsch. 8b, 159 (1953); Z. Elektrochem. **58**, 634 (1954).

[8] *A. R. Crathorn*, Radioisotope Conference **1954**, Harwell, Vol. 2

[9] *H. E. Suess*, Science **120**, 5 (1954).

[10] *G. J. Fergusson*, Nucleonics **13**, (1), 18 (1955).

[11] *G. Rohringer, L. Sverak, E. Broda* und *K. Liebscher*, Mh. Chem. **86**, 117 (1955).

[12] *W. F. Libby*, Radiocarbon Dating. Chicago: 1952.

Méthodes de séparations microchimiques quantitatives

Rapporteur principal:

P. E. Wenger, Genève

Lors de l'introduction du 1er Congrès international de Microchimie, je me suis permis de rappeler les progrès de l'analyse chimique depuis ses débuts jusqu'à l'introduction des lois physicochimiques qui ont permis l'établissement de nombreux réactifs organiques et surtout la création de techniques permettant d'atteindre et d'analyser des quantités extrêmement petites de substances chimiques. Je n'ai pas l'intention de faire un aperçu du développement de la chimie analytique durant ce premier demi-siècle, mais je voudrais cependant rappeler les grandes figures de *Pregl* et d'*Emich* dont l'Autriche s'honore et leurs travaux qui ont ouvert le chemin à la microchimie. Pour la première fois, d'une façon systématique, on peut procéder à des dosages permettant de suivre et d'établir des synthèses admirables. Les techniques de Graz eurent également l'immense avantage d'établir d'une manière infiniment plus précise les facteurs nécessaires aux dosages, aux séparations volumétriques et pondérales. Il est certain que la microanalyse, comme d'ailleurs toutes les disciplines de notre chimie analytique, a bénéficié de progrès considérables depuis l'époque où *Pregl* et *Emich* traçaient les premiers pas. Nous verrons au cours de ce bref exposé les domaines nouveaux utilisés par la microchimie.

Avant de vous parler du sujet précis de mon rapport, je voudrais encore rendre hommage à mes collaborateurs de Genève et particulièrement au Professeur *Denys Monnier* qui vous exposera la seconde partie de notre sujet, et à mon assistant, M. *Ilias Kapetanidis* sans lequel nous n'aurions pas pu, matériellement, mettre au point ce rapport.

Il est certain que je n'oublie aucun des grands savants qui ont participé au succès de la microchimie mais je m'excuse auprès d'eux de ne pas les citer, ce qui allongerait trop cet exposé.

Et maintenant, je passe directement au rapport que vous m'avez demandé. Il s'agit en effet «des méthodes de séparations quantitatives dans la microanalyse inorganique» (nous disons en français «minérale»).

J'ai inclus dans le titre le terme «quantitatif» pour fixer une limite à notre sujet qui, autrement, serait beaucoup trop vaste pour être traité.

On sait que la séparation est, d'une façon générale, l'opération fondamentale de la chimie analytique. Il suffit pour s'en convaincre de parcourir la bibliographie et de constater le nombre énorme des publications qui se rapportent à ce sujet. Néanmoins, on se rend compte que soit les quelques revues générales, soit les revues spécialisées, limitent passablement l'investigation et l'on peut dire à l'heure actuelle qu'aucun traité général n'a paru donnant une vue d'ensemble de toutes ces méthodes. D'autre part, le fait que les auteurs ne soulignent pas toujours dans les titres de leurs publications qu'il s'agit de séparation rend l'investigation beaucoup plus difficile encore.

Nos sources ont été les traités généraux, les grandes revues chimiques et toutes les revues spécialisées comme, par exemple: «Mikrochemie», «Mikrochimica Acta», «Analytica Chimica Acta», «The Analyst», «Zeitschrift für analytische Chemie», «Chimie analytique» et «Analytical Chemistry».

Nous tenons à faire quelques exceptions dans l'anonymat que nous nous imposons en général; il s'agit en effet des travaux bibliographiques très importants de *West*[55–59], *Abrahamczik*[50]. Signalons également *Hecht* dont tout le monde connaît les éditions de son livre[51] ainsi que *Duval* de Paris qui a publié un «Traité de microanalyse minérale» dont on attend avec impatience les trois volumes qui doivent paraître[52]. La Revue bibliographique qui a paru régulièrement dans „Mikrochemie" avant la guerre et qui a repris dès 1953 est d'un intérêt primordial[49].

Il s'agit de nous entendre maintenant sur un certain nombre de définitions: nous avons appliqué le terme de «séparation microchimique» du point de vue quantitatif à des analyses partant d'une prise initiale comprise entre 0,1 mg et 50 mg, réservant le terme «submicro-» aux prises de 0,1 à 1 mg, le terme «micro-» de 1 à 5 mg, et le terme «semimicro-» de 20 à 50 mg. Il faut encore distinguer «analyse microchimique» et «analyse de traces». En conséquence, conformément à ce que nous venons de dire, nous n'avons pris en considération que les articles traitant les méthodes de séparation microchimiques.

Nous définissons le terme «séparation» comme suit: «toute opération analytique permettant le dosage d'un élément en présence d'un ou plusieurs autres».

A ce propos, nous remarquons que l'auteur *Mellon*[48] n'a pas la même conception, considérant par exemple des méthodes de masquage comme un traitement préliminaire et non une véritable séparation. Il est bien évident que notre définition s'appliquera à tous les procédés analytiques actuellement en usage, soit:

1) la précipitation,
2) les réactions de masquage (formation de complexes),

3) le titrage (titration),
4) la distillation,
5) l'extraction,
6) la chromatographie (y compris les échangeurs d'ions),
7) l'électrolyse,
8) la polarographie,
9) la spectrophotométrie.

Nous tenons à justifier notre point de vue par quelques considérations aussi brèves que possible. Les tendances actuelles de la chimie mettent des procédés physicochimiques très importants à la disposition du microanalyste; c'est la raison pour laquelle nous avons inclus ces procédés dans notre rapport. En effet, on peut ainsi obtenir une économie de temps, de matériel et surtout une économie d'opérations classiques (filtration, évaporation, séchage, etc.) qui engendrent des pertes de temps et occasionnent souvent des erreurs qu'un dosage microchimique ne peut se permettre.

Comme une séparation peut s'effectuer, soit en isolant un corps, soit en éliminant les constituants étrangers, on a pu considérer le masquage, par exemple, comme un excellent procédé. Il est plutôt rare qu'une de ces méthodes suffise seule à la réalisation d'une séparation. On fait donc appel en général à un ensemble de méthodes ou à une combinaison de méthodes, ce qui rend d'ailleurs notre exposé plus difficile dans le choix des exemples. Vous vous souvenez également que dans ses débuts, la microchimie n'appliquait en somme que des méthodes purement chimiques et que de nombreuses méthodes classiques de séparation furent transposées avec succès en microchimie. Mais le développement extraordinairement rapide de la science chimique nous a obligés à reconnaître que ces méthodes ne sont plus suffisantes et qu'il faut leur adjoindre les procédés de la physicochimie. Il est bien entendu que je n'oublie pas les réactifs organiques qui, passant du domaine de l'analyse d'identification, furent l'un des succès de la microanalyse quantitative et notamment des séparations.

Je me permets de rappeler pour preuve l'intérêt qu'a suscité, il y a 50 ans, la mise au point de la diméthylglyoxime pour le dosage du nickel et sa séparation d'avec le cobalt. Comme les réactifs organiques permettent l'obtention de composés ou de complexes dans lesquels le pourcentage de l'élément dosé est faible, ils convenaient particulièrement à la microgravimétrie. N'oublions pas, d'autre part, qu'ils sont indispensables dans les procédés modernes, tels que l'extraction, la spectrophotométrie et la chromatographie.

Pour rendre l'exposé moins monotone, nous avons décidé, Monsieur *Monnier* et moi-même, de nous partager la besogne. Je vais rapidement traiter maintenant les méthodes que j'énumérais tout à l'heure, soit:

1) la précipitation,
2) les réactions de masquage,
3) le titrage,
4) la distillation,
5) l'extraction.

Monsieur *Monnier*, dont la compétence est reconnue dans les méthodes physicochimiques, traitera les techniques suivantes:

1) la chromatographie,
2) l'électrolyse,
3) la polarographie,
4) la spectrophotométrie.

1) La précipitation

Je commence donc par les méthodes de précipitation. Bien qu'elles soient les plus anciennes, elles n'ont encore rien perdu de leur utilité. Comme chacun le sait, elles se basent sur la séparation de l'ion en solution par formation d'un composé difficilement soluble. Pour leur réalisation, il faut donc des réactifs sensibles et si possible spécifiques ou rendus tels. Il faut également la connaissance exacte du milieu et les divers facteurs qui peuvent intervenir durant les opérations. Il est bon de se baser alors sur les notions que nous apprend la théorie moderne des solutions et notamment cette notion si répandue appelée le produit de solubilité. Mais comme nous travaillons avec de très petits volumes, il se peut que la solution soit relativement très riche en ions étrangers. Il ne faudra donc pas omettre d'introduire la notion «d'activité» et de «force ionique». D'autre part, puisqu'il nous faut une grande sensibilité, l'emploi des réactifs organiques semble justifié. Cependant, il s'agit d'utiliser ces derniers avec discernement et ne pas songer que l'on peut toujours travailler avec la solution provenant de la filtration sans tenir compte de l'action que peut avoir le réactif organique sur la suite des opérations. Comme il existe fort peu de réactifs dits spécifiques, il faut souvent tamponner le milieu dans lequel on travaille et même faire appel quelquefois à des réactions de masquage que l'on verra un peu plus loin. Voici, à titre d'exemple, quelques séparations:

Le nickel est séparé d'avec l'uranium en milieu tamponné (acide acétique-acétate) en le précipitant avec la diméthylglyoxime[1].

Le sodium peut être également séparé d'avec le potassium par microanalyse grâce à «l'acétate triple», en milieu légèrement acétique[2].

Dans son analyse des silicates, *Hecht*[3] sépare les éléments fer, aluminium, titane d'avec les corps simples bivalents manganèse, calcium et magnésium par l'oxine en milieu tamponné (acide acétique-acétate).

Kolthoff sépare le potassium d'avec le sodium, le lithium, le magnésium et le calcium au moyen de la dipicrylamine[4].

Kroupa sépare le zinc comme sulfure d'avec l'uranium en milieu tamponné: acide chloroacétique-acide acétique et leurs sels sodiques[5].

Nous avons séparé le potassium d'avec le sodium par précipitation avec l'acide chloroplatinique dans certaines conditions qui ont permis à ce dosage classique de passer en microanalyse[6].

Nous avons également séparé le zinc d'avec un grand nombre de métaux étrangers en travaillant avec l'oxine, tantôt en milieu acide, tantôt en milieu alcalin[7, 8].

Enfin, nos laboratoires se sont occupés de la séparation du cuivre d'avec le nickel par l'éthylxanthate en milieu ammoniacal[9].

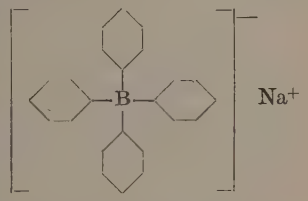
Le phosphore est séparé sous forme de phosphomolybdate d'ammonium d'avec un certain nombre d'ions dans les minerais silicatés[10]. Rappelons à ce sujet que l'auteur *Benedetti-Pichler* a été le premier à proposer une méthode systématique d'analyse des éléments des silicates. On peut le considérer comme l'un des pionniers des micro-méthodes de séparation.

On trouve également dans la littérature la séparation de l'aluminium d'avec le gallium sous forme du complexe fluoré de l'aluminium au pH 5[11].

Le zinc peut être également séparé d'avec le manganèse en milieu acétique, le cuivre d'avec toute une série de métaux en milieu sulfurique en utilisant comme réactif l'acide quinaldique[12].

Enfin, on peut utiliser le molybdate comme réactif pour séparer dans de bonnes conditions le calcium d'avec le magnésium[66].

Une étude intéressante a été faite récemment sur un dosage du potassium par le sel sodique du tétraphénylbore[13, 14].



Ce réactif permet des séparations très convenables et, d'après les auteurs, plus satisfaisantes que les séparations classiques et bien connues de ces éléments.

A ce sujet, nous désirons faire le commentaire suivant: le développement des notions sur l'encombrement stérique est susceptible de rendre de grands services aux recherches dans le domaine de la micro analyse minérale. Aussi, nous déplorons l'absence d'un plus grand nombre d'études systématiques de tous les réactifs couramment utilisés. Nous avons nous-mêmes étudié certains d'entre eux et cela nous a permis d'établir par exemple pour l' α-nitroso-β-naphtol les conditions nécessaires et suffisantes pour un dosage de l'argent[91–94], dosage qui peut être utilisé pour des séparations éventuelles. On remarque souvent, en effet, que les besoins pratiques poussent les chimistes à établir des méthodes qui sont empiriques et qui s'appliquent à des cas particuliers. On sait cepen-

dant tous les inconvénients que ce genre de travail occasionne. Il suffit pour cela de se reporter à la chimie du XIXe siècle.

Evitons même de retomber dans cette erreur qui avait empêché le développement harmonieux des bases scientifiques de notre science. C'est pourquoi j'ai le plaisir de rappeler ici les nombreuses études de notre collègue *Duval* de Paris qui a établi une systématique «la Thermogravimétrie»[53]. Cette étude a rendu d'excellents services aux recherches microchimiques et a permis de se rendre compte de l'importance qu'il faut accorder aux températures exprimées dans les courbes de pyrolyse.

Les phénomènes de coprécipitation et de postprécipitation sont également d'une très grande importance. Dans la plupart des cas, ils sont gênants. Cependant, dans la chimie des corps radioactifs[16], la précipitation induite permet d'effectuer des séparations sur des quantités de corps si petites qu'il serait difficile de procéder différemment. On peut éliminer un élément gênant lorsque celui-ci se trouve en très petite quantité; tel est le cas du fer et de l'indium que l'on élimine par coprécipitation avec l'hydrate de bioxyde de manganèse. On peut ensuite doser le gallium dans la solution[11].

Et maintenant, il faut bien s'entendre car ces séparations par précipitation présentent aussi des désavantages très grands: perte de temps grâce aux multiples opérations, augmentation de la force ionique des solutions par abus de corps étrangers (coprécipitation par exemple), techniques difficiles pour l'analyste moderne qui tend à utiliser le plus possible des appareils automatiques par économie d'efforts. C'est pourquoi ces méthodes conviennent peu lorsqu'on doit doser sur une faible prise plusieurs éléments. Comme exemple, voir l'article de *Klinger*, *Koch* et *Blaschczyk* concernant l'analyse des aciers[17]. Ils ont dû avoir recours à des méthodes de séparation telles que l'extraction et l'électrolyse à potentiel contrôlé pour éviter l'introduction d'une trop grande quantité de sels étrangers.

Néanmoins, ces méthodes par précipitation qui sont les méthodes classiques restent irremplaçables dans un grand nombre de cas et il suffit d'être attentif aux désavantages qu'elles peuvent présenter.

2) Les réactions de masquage

Les réactions de masquage ne sont que le complément indispensable d'un grand nombre de méthodes de séparation. Elles sont rapides et ne nécessitent aucun appareillage spécial. En outre, le mode opératoire n'est pas compliqué: ainsi lorsque la spécificité d'un réactif et l'établissement d'un p_H contrôlé de la solution ne suffisent plus à une séparation par précipitation, on s'adresse au masquage: le plomb, le bismuth, l'antimoine peuvent être ainsi séparés d'avec un grand nombre d'éléments par masquage au moyen de cyanure, de citrate et de carbonate[18]. *Hecht*

précipite l'arsenic par la mixture magnésienne en présence d'antimoine grâce au complexe tartroantimonyle[19]. L'étain peut être dosé par le cupferron en masquant l'antimoine par l'acide tartrique[20]. La séparation du zinc d'avec l'argent, le mercure ou le cuivre ne peut réussir qu'en masquant ces éléments par la thiourée. Le zinc est alors dosé comme quinaldate[21]. *Berg* précipite le cuivre en présence d'une grande proportion de mercure en complexant ce dernier avec du chlorure de sodium[22]. Il sépare également le thallium d'avec la presque totalité des métaux par la thionalide (milieu cyané, tartrique à un pH alcalin)[26]. *Wenger* et ses collaborateurs ont séparé le zinc d'avec le fer, le bismuth, l'arsenic et l'antimoine en milieu alcalin, en présence d'acide tartrique, avec l'oxine[23]. On peut doser sous forme d'acétate triple le sodium en présence de molybdène lorsque celui-ci est masqué par un citrate ou un tartrate[24].

Nous rappelons le dosage du nickel et du palladium en présence de métaux gênants que l'on peut masquer[25].

Nous retrouverons d'ailleurs encore des exemples dans la suite de cet exposé. Nous tenons à constater avec d'autres que jusqu'à présent, les analystes se sont contentés comme moyen de masquage de quelques acides minéraux et de quelques polyhydroxyacides ou d'acides non substitués organiques. On ne constate dans la littérature aucune recherche ces dernières années à l'exception naturellement des travaux de *Schwarzenbach* sur les complexons qui d'ailleurs sortent de notre domaine.

3) Le titrage

Il est bien évident que comme méthode de séparation, on ne peut la concevoir que si l'on admet la définition générale de nos données au début de cet exposé.

Dans l'analyse classique de même que dans certains domaines de microanalyse organique, ces titrages sont très utilisés. Ils le sont beaucoup moins en chimie minérale. Cependant, le développement que prennent de nos jours les dispositifs électroniques qui permettent une détection précise et aisée du point d'équivalence semble en contradiction avec nos remarques précédentes. Dans les exemples que la littérature nous fournit, nous avons constaté que le masquage était à l'ordre du jour. Voici d'ailleurs quelques exemples:

Leroy dose le manganèse dans les aciers par transformation en permanganate et titrage ultérieur par une solution d'arsénite de sodium, le fer étant masqué par l'acide phosphorique[27]. On dose également le cuivre par précipitation sous forme de thiocyanate cuivreux, puis on dissout le précipité dans une solution alcaline de phosphate de sodium et l'on titre l'ion thiocyanique par bromométrie[34]. L'arsenic en solution acide peut être précipité par l'hypophosphite de sodium. On peut titrer alors le précipité par l'ion cérium tétravalent[28, 33]. Les sels de chrome

bivalent réduisent les nitrates en ammoniac dans un milieu légèrement acide, ce qui permet une séparation[31].

Les complexes que forment les sels de mercure dissociés avec l'ion chlorhydrique permettent un titrage conductimétrique au moyen du chlorure de sodium[29]. Par conductimétrie également, les phosphates peuvent être titrés en solution d'acide perchlorique avec le perchlorate de bismuthyle (ClO_4BiO) Il se forme du phosphate de bismuth insoluble ($BiPO_4$)[30].

Le dispositif électrique de *Furman* permet le titrage coulométrique de quelques microgrammes de vanadium à côté d'un gros excès d'uranium; procédé sensible et très précis[36]. La coulométrie étant encore à ses débuts, il nous est permis d'espérer que son développement apportera les méthodes très intéressantes pour la microanalyse. Nous voulons citer encore les titrages à haute fréquence: sensibilité extrême, point d'équivalence bien accusé nous permettent d'espérer qu'ils trouveront bientôt des applications nombreuses. Mentionnons à titre d'exemple le titrage du thorium[35] et celui des sulfates[37].

4) La distillation

La méthode de séparation par distillation est excellente mais ses possibilités sont assez limitées puisque les composés facilement volatils sont relativement rares dans la liste des éléments.

Le cas classique est celui de l'eau dans les minerais Nous tenons à relever que la description de *Hecht* dans son traité est parfaite[51]. Le dosage du dioxyde de carbone dans un mineral peut lui aussi être considéré comme un cas de distillation.

L'article original de *Reich-Rohrwig*[38] expose la méthode dans tous ses détails. Dans le même ordre d'idées, on dose le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré[32].

Parmi les combinaisons des éléments métalliques, citons celles du mercure qui sont facilement décomposées par la chaleur et peuvent ainsi donner le mercure élémentaire. On peut alors l'amalgamer sur des tournures d'or et le doser par gravimétrie[39].

Bodnár titre de petites quantités d'arsenic en présence d'antimoine en réduisant l'arsenic avec de l'étain en solution chlorhydrique. Le produit volatil qui est de l'hydrogène arsénié peut être transformé en arsenic qui est finalement dosé par du chlorure d'iode[40].

On élimine souvent le germanium et l'osmium, le premier sous forme de chlorure[11] et le second sous forme d'anhydride osmique (OsO_4)[41]. Je n'ai pas besoin de rappeler maintenant l'élimination de la silice sous forme de fluorure de silicium[3].

Dans les métaux du groupe du platine, le ruthénium est séparé d'autres éléments par distillation d'une solution sulfurique contenant du bromate

de potassium. C'est le composé RuO_4 qui se forme[42]. Un exemple connu de tous les chimistes est la distillation du bore sous forme d'ester méthylique ou éthylique. Si l'on est en présence de fluorure, on additionne du chlorure d'aluminium anhydre dans la solution alcoolique ce qui complexera ainsi tout le fluor[44].

Le silicium peut être entraîné à la vapeur d'eau sous forme d'acide fluosilicique[45, 60].

Le magnésium peut aussi être distillé à basse pression à 800° [43].

Nous ne connaissons pas les résultats d'un essai fait par *Strickland* qui distille le manganèse sous forme d'acide permanganique à partir d'une solution contenant simultanément les acides sulfurique, periodique et nitrique[46]. Ses propres essais semblent indiquer que cette méthode peut être intéressante.

5) L'extraction

Nous rappelons que lorsqu'on a deux phases liquides en présence, les composés dissous peuvent se partager entre les deux liquides. Généralement, les deux liquides sont l'eau d'une part et un solvant non ionisant d'autre part, comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le benzène, etc.

Nous ne rappellerons pas ici les lois de l'extraction qui sont connues de tous et qui permettent d'établir un coefficient de partage et, par conséquent, la concentration d'un corps restant dans l'eau après «n» extractions. Nous renvoyons les auditeurs à la bibliographie, notamment de *Sandell*[72], de *Charlot* (traité «Dosages Colorimétriques») et d'autres (voir[71, 73, 75, 79, 80, 82, 83]).

Cette méthode est très importante pour la séparation de traces, raison pour laquelle elle a pris un développement assez étendu ces dernières années. Si l'on parcourt la bibliographie, on peut arriver à faire un certain classement entre les divers modes d'extraction, à savoir:

1) on forme un complexe soluble dans le liquide extracteur,

2) on forme un complexe avec 2 corps dont un à l'état de complexe est soluble dans le liquide extracteur,

3) on complexe les deux éléments à séparer avec deux réactifs différents et l'on procède ensuite à l'extraction.

Les possibilités offertes par les méthodes d'extraction sont considérables. Les facteurs essentiels sont la solubilité des corps minéraux dans les réactifs organiques, le pH de la solution aqueuse, la formation des complexes, la variation des liquides d'extraction, le coefficient d'activité et d'autres encore. Tous ces facteurs peuvent être utilisés pour la séparation microchimique. La méthode est rapide et les phénomènes d'adsorption sont en général négligeables; c'est la raison pour laquelle on l'applique aux dosages de traces.

Si nous nous plaçons au point de vue technique, il nous faut rappeler que la méthode ne nécessite aucun appareillage compliqué. La séparation des deux phases peut se faire assez souvent dans une ampoule à décanter, mais parfois, il est nécessaire de centrifuger avant d'effectuer la décantation.

Nous renvoyons à l'article de *J.-T. Stock* et *M. A. Fill*[90] pour les détails pratiques.

Et maintenant pour terminer, nous donnons quelques exemples de ces dosages par extraction qui ont été établis dans la technique microanalytique.

Nous savons tous que l'uranium peut être extrait d'une solution nitrique par l'éther, sous forme de nitrate d'uranyle[65, 74]. Cette extraction a été étudiée encore récemment[67] et les conditions de l'extraction furent ainsi établies d'une façon quasi définitive.

De même, une étude systématique a démontré qu'il est souvent préférable d'extraire le fer au moyen de l'acétate d'amyle[69].

En milieu suffisamment acide, on peut extraire avec l'acétate d'éthyle les acides phospho- et arsénomolybdique et les séparer ainsi de l'acide correspondant du silicium[78]. (Pour d'autres exemples, voir sous[61, 81, 84, 86–88], à la fin de notre rapport).

Les complexes organiques se prêtent mieux à l'extraction.

L'extraction du dithizonate de zinc[62] est déjà bien connue pour que nous insistions.

Le cobalt et le molybdène (pentavalent) sont extraits sous forme de thiocyanates complexes[64, 68]. Le manganèse, le fer et l'aluminium peuvent être éliminés par extraction au moyen de l'acétylacétone lorsqu'ils gênent[70].

Les complexes que forment le cobalt et le nickel avec l'acide nitroso-3-salicylique permettent également une séparation de ces deux éléments[76]. En effet, seul le complexe fournit par le cobalt est soluble dans l'éther de pétrole.

Le travail de *Sag* sur la microséparation du manganèse d'avec un grand nombre d'éléments est très intéressant. Le manganèse est complexé dans la solution avec de la cystéine et le reste des métaux avec le dibutyl-dithiocarbamate de dibutylammonium. Après extraction par un solvant organique chloré, seul le manganèse reste dans la phase aqueuse[77].

Citons encore l'extraction du complexe du cuivre avec la diméthyl-2,9-phénanthroline-1,10[89], l'extraction du palladium sous forme du complexe avec la phénylthiourée[86] et enfin l'extraction de l'acétylacétonate de glucinium (béryllium)[85].

La revue que nous venons de vous présenter est certainement fort incomplète. Vu le peu de temps dont nous disposons, il nous a été impos-

sible de sortir des généralités. Nous espérons cependant que les exemples donnés sont suffisamment parlants pour que l'on puisse se rendre compte du développement considérable de ces différentes méthodes dans les séparations microchimiques.

Deuxième Rapporteur:

D. Monnier, Genève

6) La chromatographie

La chromatographie est certainement l'une des plus remarquables méthodes de la microchimie analytique. Elle permet, au moyen d'un appareillage extrêmement simple, des séparations minutieuses d'un grand nombre de substances en partant de quantités de matière de l'ordre de quelques microgrammes ou fractions de microgrammes.

Après les résultats sensationnels obtenus dans le domaine de la chromatographie organique et biologique, le chimiste-analyste, et singulièrement le microchimiste, se sont peu à peu intéressés à cette nouvelle méthode, sans beaucoup d'enthousiasme au début, puis avec un intérêt croissant lorsqu'ils se sont rendu compte de ses possibilités. Cette méthode a acquis le droit de cité, non sans peine, probablement parce que son application en chimie organique est souvent moins délicate qu'en chimie minérale. En effet, dans ce dernier cas, les solutions renferment des ions en grand nombre, qui entrent dans de nombreux équilibres dépendant les uns des autres, ce qui rend la mise au point et la reproductibilité des résultats beaucoup plus difficiles à réaliser, mais augmente encore la souplesse de cette méthode qui présente des possibilités quasi illimitées. On distingue la chromatographie par adsorption sur colonne d'alumine ou de silice, et la chromatographie de partage entre 2 solvants non miscibles, dont celle qui s'effectue sur papier est la plus importante pour nous. Lorsque pour parfaire la séparation et pour en augmenter la vitesse, on applique une différence de potentiel aux extrémités de la bande, on effectue ce qu'on appelle une électro-chromatographie. Enfin, les échangeurs d'ions mis à contribution lors de la séparation de mélanges très complexes issus de fission nucléaire jouent un rôle des plus importants dans la microchimie. Nous ne pouvons parler de tous les travaux qui ont été effectués au cours de ces dernières années. Les ouvrages de *Lederer*[95], *Cassidy*[96], *Block* et coll.[97], *Cramer*[98], *Pollard* et coll.[99], *Brimley* et *Barret*[100], *Samuelson*[101], de même que les articles d'*Osborn*[102], en donnent une bibliographie très complète. Citons en chromatographie d'adsorption le travail de *Dean*[103], qui traite de la séparation sur colonne d'alumine, du cobalt d'avec le cuivre, le chrome, le nickel et le fer, et celui de *Ballzco* et *Schenk*[104], qui sépare le baryum d'avec le strontium sur une colonne

semblable. La chromatographie sur papier permet d'effectuer les opérations analytiques sur des solutions de 0,002 à 0,2 ml. *Lacourt* et coll.[105], par exemple, décrivent une méthode à deux dimensions. On sépare, au moyen de l'acide formique, l'aluminium du titane et du fer, puis dans une seconde dimension, le fer du titane, au moyen du dioxane. Volume initial 0,01 ml. Ces auteurs[106] ont réalisé la séparation et le dosage à l'échelle du microgramme du mélange silice-bore-molybdène.

Lewis et *Griffith*[107], dans un travail très fouillé, donnent un procédé chromatographique sur papier permettant de séparer les ions d'un mélange, en groupes plus restreints à l'intérieur desquels les métaux peuvent être dosés sans séparations. *Burstall* et *Williams* [108, 109] dosent le tantale et le nobium en présence de plusieurs autres ions. *Pollard*[110] réalise une séparation et un dosage du molybdène, du cuivre et du fer. *Ebel*[110a] sépare les oxyacides du phosphore et *Linstead*[111] sépare le fer-chrome-aluminium par l'acide acétique-alcool méthylique. Après l'opération, il coupe la bande en deux, sur l'une des parties, il développe le fer et l'aluminium par l'alizarine et l'ammoniaque, sur l'autre il met en évidenc le chrome au moyen d'une solution de benzidine et de peroxyde de sodium. L'électro-chromatographie a reçu quelques applications au cours de ces dernières années. *Sato* et coll.[112] séparent le calcium de l'ion phosphorique dans une solution d'acide lactique. *Lederer* et coll.[113, 114] isolent le cuivre d'un mélange renfermant de l'or, du platine et du palladium.

Les échangeurs d'ions permettent la séparation complète des métaux alcalins. En effet *Kohn*, *Cohn* et *Kayas*[115] ont montré que les constantes d'équilibre entre ces éléments et la résine Dowex 50 sont suffisamment différentes pour obtenir des résultats satisfaisants. Par cette même méthode, *Kettele*[116] parvient à séparer les terres rares, à condition d'avoir au moins 100 μg par élément, en jouant sur le pH et la formation de complexes. Citons encore, dans le même domaine, les travaux de *Radhakrishna*[117, 118], ceux de *Brown* et coll.[119, 120], de *Fischer* et coll.[121].

Quand on parcourt la bibliographie chromatographique, on est étonné d'abord par la masse de travaux effectués et aussi par un certain désordre. On ne voit pas toujours la ligne directrice, — maladie de croissance, sans doute! On y trouve des avis contradictoires, des opinions déconcertantes. A côté de travaux d'une grande valeur voisinent des méthodes insuffisamment décrites, qui témoignent parfois d'une connaissance insuffisante des bases physico-chimiques sur lesquelles elles sont établies. Il serait nécessaire que les chimistes-analystes entreprennent l'étude des coefficients de partage et les R_f, et mesurent ces valeurs dans des conditions rigoureusement déterminées, afin qu'elles soient reproductibles, c'est-à-dire utilisables, travail ingrat, certes, mais qui rendra le plus grand service à tous les analystes.

7) L'électrolyse.

Examinons maintenant les méthodes d'électro-analyse. Elles permettent aussi d'éviter les opérations purement chimiques et de doser divers ions en solution grâce à des séparations d'ordre physico-chimique, basées par exemple sur le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la conductibilité des ions, les courbes de polarisation. Ces méthodes d'électro-analyse comprennent entre autres l'électro-gravimétrie, la coulométrie, la potentiométrie, la polarographie et l'ampérométrie, la conductivité. *Charlot*[122], dans un ouvrage qui présente une remarquable unité, a exposé les bases théoriques de ces méthodes sous une forme toute nouvelle. Nous ne nous occuperons ici que de ce qui touche à la séparation, au dosage simultané. Chaque particule en solution est caractérisée par un potentiel de décomposition à partir duquel elle s'oxydera ou se réduira à l'anode ou à la cathode. Lorsque les courbes de polarisation des deux particules sont trop voisines, on peut les modifier en faisant intervenir divers facteurs tels que le pH, la formation de complexes plus ou moins stables ou de composés peu solubles, le survoltage des électrodes, de telle sorte qu'il est possible de doser directement plusieurs constituants dans une même solution et de rendre inactifs les ions gênants. Par électrogravimétrie, *Wenger* et coll.[123] ont dosé successivement le cuivre et le zinc dans le laiton, en jouant sur le pH. *Okáč*[124] sépare par micro-électrolyse l'argent du mercure et du cadmium grâce à la formation de complexes aminés. D'autres travaux sont signalés dans la bibliographie qu'on trouvera à la fin de cet exposé[125–130].

Depuis quelques années, la mise au point de ces méthodes de séparation électrolytiques a été facilitée par l'établissement de courbes de polarisation grâce auxquelles il est possible de fixer de façon précise les conditions de travail. L'électrolyse à potentiel contrôlé au cours de laquelle on mesure, par un dispositif ad hoc, non pas le potentiel de la cuve mais celui de l'électrode sur laquelle se fait la réaction, a permis d'effectuer des séparations jusqu'alors impossibles; du même coup, il est possible de déterminer l'erreur due aux ions restant en solution à la fin du dosage.

Deux publications, l'une de *Lindsey*[131], l'autre de *Lingane*[132] donnent une description complète de ce procédé. *Lingane* et *Jones*[133] l'appliquent à la séparation du cuivre, bismuth, plomb et étain. Les auteurs ont étudié systématiquement l'effet du pH, celui de l'hydrogène et des tartrates. Ils ont alors proposé le mode opératoire suivant: en contrôlant le potentiel, le cuivre est déposé au pH 5, le bismuth au pH 4, puis le plomb. En passant en milieu acide fort, le complexe tartrique de l'étain est détruit, ce qui permet de déposer ce dernier métal.

La coulométrie à courant constant est une microélectrolyse qui permet d'effectuer le dosage par une simple mesure du temps. Cette méthode.

toute récente, n'a pas reçu encore beaucoup d'applications à l'échelle microchimique. Pourtant, elle permet d'intéressantes séparations physico-chimiques sur des quantités d'échantillons très faibles renfermant des traces de substance à doser, les concentrations pouvant aller jusqu'à 10^{-9} M avec une précision remarquable de 1%. Citons à ce propos le travail de *Carson* et coll.[134] qui dose 50 μg d'acide acétique en présence d'un excès d'acide nitrique avec une précision de 2 à 3%. Cette méthode permet aussi de déterminer le titre d'une solution d'acide très dilué par exemple par formation électrolytique de groupes OH; par un processus identique on peut faire de l'iode et du brome et réaliser ainsi toute une série de dosages[135], [136].

On trouvera dans le traité de *Charlot* et *Bézier*[137] une importante bibliographie sur ces méthodes.

8) La polarographie

La polarographie est aussi une microanalyse dont les courants sont de l'ordre du micro-ampère. L'opération s'effectue à potentiel croissant sur micro-électrode à goutte de mercure.

On obtient ainsi des courbes potentiel-courant de diffusion en forme de vagues dont la position sur l'axe des potentiels est caractéristique du système redox de la substance et dont la hauteur est proportionnelle à sa concentration. On peut donc doser simultanément plusieurs constituants, pour autant que les vagues ne s'interpénètrent pas. Si celles-ci sont trop rapprochées, il est possible de les séparer en faisant intervenir le pH, les complexes, les formations de composés peu solubles ou d'autres moyens déjà signalés.

La polarographie est donc une véritable méthode microchimique, puisque les opérations peuvent s'effectuer dans des microcuves d'une contenance de 0,005 à 1 ml. *Majer*[138] et *Langer*[139] en ont donné une description détaillée.

Il est parfois difficile de savoir si les méthodes proposées sont macro ou micro. En somme, dans la plupart des cas, il suffit, pour passer de l'une à l'autre méthode, de changer de cuve.

De nombreux traités ont été publiés sur cette importante méthode. Parmi eux, signalons ceux de *Heyrovskij*[140], *Kolthoff* et *Lingane*[141], *Müller*[142] et *von Stackelberg*[143]. La micropolarographie rend de grands services dans les laboratoires de chimie des centres de recherche nucléaire. *Dobozal* et *Adam*[144] dosent l'uranium en présence de cyanure de potassium et du complexon III. Dans ces conditions, le fer(III), le plomb et le cuivre ne gênent pas, leurs vagues étant déplacées par formation de complexes dont la stabilité nécessaire est obtenue par un choix judicieux du pH. Nous avons établi[145] une méthode de dosage indirecte du potassium en précipitant celui-ci par la dipicrylamine et en déterminant par polaro-

graphie la concentration de ce réactif avant et après cette addition. Dans ces conditions le sodium, le lithium, le calcium et le magnésium ne gênent pas. Les méthodes combinées chromatographie-polarographie ont tenté plusieurs auteurs et donnent d'excellents résultats[146].

L'ampérométrie est une micro-électrolyse semblable à la polarographie, mais elle s'effectue à potentiel constant. Le corps à doser est traité par un réactif approprié; le point final est déterminé par une mesure du courant. En effet, le potentiel est fixé de telle sorte que l'ion à doser ou le réactif subissent une réduction ou une oxydation aux électrodes. Si par exemple l'ion à doser est réduit sur la cathode au fur et à mesure de sa précipitation par le réactif, sa concentration diminue et le courant résultant de l'électrolyse tend vers zéro (au courant résiduel près). Pour rendre la méthode sélective il faut choisir un potentiel qu'on détermine sur les courbes polarographiques et pour lequel les autres ions en solution ne réagissent pas aux électrodes. Dans les cas d'interférence, on procédera comme il a été dit précédemment. *Kolthoff* et coll.[148] dosent le fer et le cuivre avec le cupferron en présence de nombreux ions gênants. Le cuivre peut être déterminé en présence d'un excès de fer en solution citratée. *Stock*[149] titre avec l'acide quinaldique le cuivre et le zinc dans une même solution, et *Lauper*[150] l'ion fluor avec le nitrate de thorium en présence de nombreux ions.

Nous ne parlerons pas ici de la conductométrie qui a été traitée à propos du titrage.

9) La spectrophotométrie

En spectrophotométrie, la séparation est basée sur l'étude des spectres d'absorption établis dans le visible et dans l'ultra-violet. Si le composé à doser ne possède pas de spectre caractéristique, on le fait entrer dans une combinaison adéquate. Lorsque les spectres d'absorption sont suffisamment distincts, il est possible de doser dans une même solution plusieurs composés par une mesure de la densité optique à diverses longueurs d'ondes, après avoir établi une courbe d'étalonnage pour chaque constituant. C'est ainsi que *Davenport*[151] dose l'aluminium et le fer, par le ferron (acide hydroxy-8-iodo-7-quinoléine-sulfonique-5) en tampon acétique. Lorsqu'une substance gêne, on modifie son spectre par une réaction appropriée. *Lacroix* et *Labalade*[152] effectuent l'analyse du manganèse et du chrome en les oxydant avec l'acide periodique à pH 2. Après détermination des deux composés à 5200 Å, le permanganate est réduit par l'acide oxalique et une nouvelle mesure colorimétrique donne la concentration du chrome seul. En spectrophotométrie, on travaille en aveugle, c'est-à-dire que la présence de particules gênantes peut fausser les résultats du dosage sans qu'il soit possible de s'en apercevoir. Aussi certains auteurs ont-ils proposé de faire la mesure optique de la substance à

doser à deux longueurs d'ondes, ces valeurs portées sur deux courbes d'étalonnage préalablement établies doivent donner le même résultat si rien ne vient perturber la détermination. C'est ainsi qu'on dose le phosphore comme complexe phospho-vanado-molybdique à 4600 Å et à 4300 Å, méthode adoptée par l'A. S. T. M.[153].

Certains éléments dont les composés ne donnent pas de spectre d'absorption utilisable doivent être dosés par une méthode indirecte. *Monnier*, *Wenger* et *Vaucher*[154] déterminent le fluor par une mesure de l'affaiblissement de la coloration d'une solution titane-eau oxygénée due à la formation d'un complexe titane-fluor. En présence d'une grande quantité de phosphate, la détermination reste possible grâce à la formation d'un complexe très stable fluor-aluminium.

On a beaucoup étendu le champ déjà si vaste de la spectrophotométrie par l'emploi de l'ultra-violet. Les mesures en sont plus sensibles, plus précises et plus sélectives. *Hings* et *Boltz*[155] ont fait l'analyse du titane avec l'acide ascorbique à 3600 Å et au pH 4; dans ces conditions peu d'ions gênent. *Telep* et *Boltz*[156] évitent les interférences d'une grande partie des ions en dosant le cobalt à 2600 Å en présence d'eau oxygénée et de carbonate. Les mêmes auteurs déterminent le vanadium à l'état d'acide peroxy-vanadique à 2600 Å. Ce dosage est très spécifique. *Nielsch* et coll.[157] effectuent l'analyse du fer avec l'acide EDTA (complexone III) à 3660 Å, la présence de complexants plus faibles, tels que l'acide tartrique, ne gêne pas.

Lorsque le spectre d'absorption de divers constituants en solution s'interpénètre, il est possible dans certains cas de faire le dosage simultané de ceux-ci par une mesure de la densité optique à diverses longueurs d'ondes. Au moyen des valeurs ainsi obtenues et des coefficients d'extinction moléculaire de chaque substance, on établit des équations à partir desquelles on calcule la concentration des constituants.

Kitson[158] détermine à 3800 Å, 4800 Å et 6750 Å, sur une même solution le cuivre, le cobalt et le fer, après les avoir transformés en thiocyanates.

Nous ne pouvons citer ici que quelques-uns des travaux effectués dans ce domaine. Nous renvoyons, pour plus de détails, nos auditeurs aux tables minutieusement établies par *West* dans les «Analytical Chemistry» de 1949 à 1954[55–59] qui renferment un très grand nombre de références.

Il est temps de mettre un terme à cet exposé. Pour conclure, remarquons qu'il ne nous a pas été possible de donner toutes les méthodes en usage. Nous n'avons pas parlé de potentiométrie, cette méthode ne semble pas avoir beaucoup excité la verve des microanalystes. Nous avons laissé de côté le titrage à haute fréquence, procédé riche en possibilités mais encore à ses premiers balbutiements; la radioactivité

n'a pas trouvé de place dans cet exposé, pas plus que la spectrographie. Signalons que «Mikrochimica Acta»[147] vient de faire paraître un important fascicule qui relate les travaux du 5ème Colloquium international de Spectroscopie tenu à Gmunden en 1954.

La turbidimétrie, la néphélométrie, la fluorimétrie ont été abandonnées à leur sort délicat.

L'examen des fiches bibliographiques nous montre que la chromatographie est actuellement la méthode la plus en vogue pour les séparations microchimiques; elle fait des miracles. En ce qui concerne les méthodes d'électrochimie et de spectrophotométrie, il est souvent difficile de savoir si elles ont été établies pour la micro ou la macroanalyse; nous l'avons déjà dit. En général, le passage de l'une à l'autre méthode est aisé et n'exige pas de nouvelles mises au point.

Remarquons encore que le manque de précision dans la description de certaines méthodes les rend inapplicables et disons pour terminer que le microanalyste verra son travail considérablement facilité lorsqu'il pourra disposer de tables suffisamment complètes de constantes physico-chimiques: constantes de dissociation, constantes de stabilité des complexes, solubilités et produits ioniques, R_f et coefficient de partage, etc, etc, qui sont indispensables à l'élaboration de méthodes nouvelles de séparation ou à l'application des méthodes déjà connues à d'autres milieux et dans d'autres conditions.

Bibliographie

[1] *E. Kroupa*, Mikrochim. Acta **3**, 309 (1938).
[2] *R. Dworzak* et *A. Friedrich-Liebenberg*, Mikrochim. Acta **1**, 168 (1937).
[3] *F. Hecht*, Mikrochim. Acta **3**, 188 (1937).
[4] *I. M. Kolthoff* et *G. H. Bendix*, Analyt. Chemistry **11**, 94 (1939).
[5] *E. Kroupa*, Mikrochem. **27**, 2 (1939).
[6] *P. Wenger*, *Ch. Cimerman* et *C. J. Rzymowska*, Mikrochem. **20**, 1 (1936).
[7] *Ch. Cimerman* et *P. Wenger*, C. r. soc. phys. et d'hist. naturelle de Genève **54**, 98 (1937).
[8] *Ch. Cimerman* et *P. Wenger*, C. r. soc. phys. et d'hist. naturelle de Genève **54**, 162 (1937).
[9] *P. Wenger*, *Z. Besso* et *R. Duckert*, Helv. Chim. Acta **27**, 291 (1944).
[10] *A. A. Benedetti-Pichler* et *F. Schneider*, Mikrochem. Emich-Festschrift, 1 (1930).
[11] *H. H. Willard* et *H. C. Fogg*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 40 (1937).
[12] *P. R. Rây* et *M. K. Bose*, Mikrochem. **17**, 11, 14 (1935).
[13] *H. Flaschka*, Z. analyt. Chem. **136**, 99 (1952).
[14] *W. Rüdorff* et *H. Zannier*, Z. analyt. Chem. **138**, 1 (1953).
[15] *P. W. West* et *L. J. Conrad*, Analyt. Chim. Acta **4**, 561 (1950).
[16] *O. Erbacher*, Angew. Chem. **54**, 485 (1941).
[17] *P. Klinger*, *W. Koch* et *G. Blaschczyk*, Angew. Chem. **53**, 537 (1940).
[18] *R. Berg* et *E. S. Fahrenkamp*, Z. analyt. Chem. **112**, 161 (1938).
[19] *F. Hecht* et *M. von Mack*, Mikrochim. Acta **2**, 218 (1937).
[20] *F. Hecht* et *M. von Mack*, Mikrochim. Acta **2**, 227 (1937).
[21] *P. R. Rây* et *T. Ch. Sarkar*, Mikrochem. **27**, 64 (1939).

[22] *R. Berg* et *E. Becker*, Z. analyt. Chem. **119**, 81 (1940).
[23] *Ch. Cimerman* et *P. Wenger*, Mikrochem. **27**, 76 (1939).
[24] *C. H. Hale*, Analyt. Chemistry **15**, 516 (1943).
[25] *R. Myers*, Analyt. Chemistry **20**, 458, 652 (1948).
[26] *R. Berg* et *E. S. Fahrenkamp*, Z. analyt. Chem. **109**, 305 (1938).
[27] *A. Leroy*, Bull. soc. chim. France **3**, 1125 (1936).
[28] *I. M. Kolthoff* et *E. Amdur*, Analyt. Chemistry **12**, 177 (1940).
[29] *A. Winkel*, Angew. Chem. **50**, 53 (1937).
[30] *J. Harms* et *J. Jander*, Angew. Chem. **49**, 106 (1936).
[31] *J. J. Lingane* et *R. L. Pecsok*, Analyt. Chemistry **21**, 622 (1949).
[32] *L. P. Pepkowitz*, Analyt. Chemistry **20**, 968 (1948).
[33] *J. H. Freeman* et *W. M. McNabb*, Analyt. Chemistry **20**, 979 (1948).
[34] *A. Doadrio*, An. de la Real Soc. (Esp) de Fis. y Quim. **B 44**, 717 (1948).
[35] *W. J. Blaedel* et *H. V. Malmstadt*, Analyt. Chemistry **23**, 471 (1951).
[36] *N. H. Furman, C. N. Reilley* et *W. D. Cooke*, Analyt. Chemistry **23**, 1665 (1951).
[37] *O. I. Milner*, Analyt. Chemistry **24**, 1247 (1952).
[38] *W. Reich-Rohring*, Z. analyt. Chem. **95**, 315 (1933).
[39] *M. Boëtius*, J. prakt. Chem. **151**, 279 (1938).
[40] *J. Bodnár, E. Szép* et *W. Cieleszky*, Z. analyt. Chem. **115**, 412 (1938).
[41] *W. A. E. McBryde* et *J. H. Yoe*, Analyt. Chemistry **20**, 1094 (1948).
[42] *W. J. Rogers, F. E. Beamish* et *D. S. Russel*, Analyt. Chemistry **12**, 561 (1940).
[43] *P. Urech, P. Müller* et *R. Sulzberger*, Helv. Chim. Acta **32**, 371 (1949).
[44] *Ch. Gaestel* et *J. Huré*, Bull. soc. chim. France **1949 M**, 830.
[45] *W. B. Huckabay, E. T. Welch* et *A. V. Metler*, Analyt. Chemistry **19**, 154 (1947).
[46] *J. D. H. Strickland* et *G. Spicer*, Analyt. Chim. Acta **3**, 543 (1949).
[47] *J. J. Lingane*, Analyt. Chemistry **16**, 147 (1944).
[48] *M. G. Mellon*, Analyt. Chemistry **22**, 1342 (1950).
[49] Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 449.
[50] *E. Abrahamczik*, Die Chemie **55**, 299, 312 (1942).
[51] *F. Hecht* et *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien: J. Springer. 1940.
[52] *C. Duval*, Traité de micro-analyse minérale. Paris: Presses Scientifiques Internationales. 1954.
[53] *C. Duval*, Mikrochem. **36/37**, 425 (1951).
[54] *Th. Parks*, Analyt. Chim. Acta **6**, 553 (1952).
[55] *P. W. West*, Analyt. Chemistry **21**, 121 (1949).
[56] *P. W. West*, Analyt. Chemistry **22**, 79 (1950).
[57] *P. W. West*, Analyt. Chemistry **23**, 51 (1951).
[58] *P. W. West*, Analyt. Chemistry **24**, 76 (1952).
[59] *P. W. West*, Analyt. Chemistry **26**, 121 (1954).
[60] *S. Lacroix* et *M. Labalade*, Analyt. Chim. Acta **4**, 68 (1950).
[61] *M. Hegedüs*, Z. analyt. Chem. **107**, 166 (1936).
[62] *H. Fischer* et *G. Leopoldi*, Z. analyt. Chem. **107**, 241 (1936).
[63] *J. H. Yoe* et *L. G. Overholser*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2058 (1939).
[64] *N. S. Bayliss* et *R. W. Rickering*, Analyt. Chemistry **18**, 446 (1946).
[65] *E. Kroupa*, Mikrochem. **32**, 245 (1944).
[66] *R. Moser* et *R. J. Robinson*, Analyt. Chemistry **19**, 929 (1947).
[67] *T. R. Scott*, Analyst **74**, 486 (1949).
[68] *W. O. Robinson*, Soil Science **66**, 317 (1948).

[69] *J. E. Wells* et *D. P. Hunter*, Analyst **73**, 671 (1948).
[70] *E. Abrahamczik*, Angew. Chem. **61**, 96 (1949).
[71] *Ju. A. Tschernichow* et *B. M. Dobkina*, Zawodskaja Laboratorija **15**, 1143 (1949).
[72] *E. B. Sandell* et *P. F. Cummings*, Analyt. Chemistry **21**, 1356 (1949).
[73] *N. H. Furman*, *W. B. Mason* et *J. S. Pekola*, Analyt. Chemistry **21**, 1325 (1949).
[74] *F. E. Korkish* et *O. Rigele*, Mikrochem. **35**, 365 (1950).
[75] *C. H. R. Genty* et *L. G. Sherrington*, Analyst **75**, 17 (1950).
[76] *M. A. Perry* et *E. J. Serfass*, Analyt. Chemistry **22**, 565 (1950).
[77] *G. Sag*, Bull. soc. chim. France, Mém. [5], **16**, 30 (1949).
[78] *J. Huré* et *Th. Ortis*, Bull. soc. chim. France, Mém. [5], **16**, 834 (1949).
[79] *A. E. Weinhardt* et *A. W. Hixson*, Ind. Eng. Chem. **43**, 1676 (1951).
[80] *E. Abrahamczik*, Mikrochem. **36/37**, 105 (1950).
[81] *H. M. Irving* et *F. J. C. Rosotti*, Analyst **77**, 801 (1952).
[82] *H. M. Irving*, *C. F. Bell* et *R. J. P. Williams*, J. Chem. Soc. London **1952**, 356.
[83] *E. B. Sandell*, Analyt. Chim. Acta **4**, 504 (1950).
[84] *P. W. West* et *J. K. Carlton*, Analyt. Chim. Acta **6**, 406 (1952).
[85] *J. A. Adam*, *E. Booth* et *J. D. H. Strickland*, Analyt. Chim. Acta **6**, 462 (1952).
[86] *G. H. Ayre* et *B. L. Tuffly*, Analyt. Chemistry **24**, 949 (1952).
[87] *F. L. Schaffer*, *J. Fong* et *P. L. Kirk*, Analyt. Chemistry **25**, 343 (1953).
[88] *R. E. Eckel*, J. Biol. Chem. **195**, **191** (1952).
[89] *G. F. Smith* et *W. H. McCurdy Jr.*, Analyt. Chemistry **24**, 371 (1952).
[90] *J. T. Stock* et *M. A. Fill*, Metallurgia **33**, 44 (1945).
[91] *P. Wenger*, *D. Monnier* et *Z. Besso*, Analyt. Chim. Acta **3**, 660 (1950).
[92] *P. Wenger*, *D. Monnier* et *F. Jaccard*, Helv. Chim. Acta **33**, 550 (1950).
[93] *P. Wenger*, *D. Monnier* et *F. Jaccard*, Helv. Chim. Acta **33**, 1154 (1950).
[94] *P. Wenger*, *D. Monnier* et *F. Jaccard*, Helv. Chim. Acta **33**, 1458 (1950).
[95] *E. Lederer* et *M. Lederer*, Chromatography. Amsterdam: Elsevier. 1953.
[96] *M. Cassidy*, Adsorption and Chromatography. New York: Interscience. 1951.
[97] *R. Block*, *R. Le Strange* et *G. Zweig*, Paper Chromatography. New York: Academic Press. 1952.
[98] *F. Cramer*, Papierchromatographie. Weinheim: Verlag Chemie. 1952.
[99] *F. H. Pollard* et *J. F. W. McOmie*, Chromatographic Methods of Inorganic Analysis. London: Butterworths. 1953.
[100] *R. C. Brimley* et *F. C. Barrett*, Practical Chromatography. London: Chapman and Hall. 1953.
[101] *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley. 1953.
[102] *G. H. Osborn*, Analyst **78**, 221 (1953).
[103] *J. A. Dean*, Analyt. Chemistry **23**, 1096 (1951).
[104] *H. J. Ballczo* et *W. Schenk*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 163.
[105] *A. Lacourt*, *G. Sommereyns*, *E. De Geyndt*, *J. Baruh* et *J. Gillard*, Mikrochem. **34**, 215 (1949).
[106] *A. Lacourt*, *G. Sommereyns* et *M. Claret*, Mikrochem. **38**, 444 (1951).
[107] *J. A. Lewis* et *J. M. Griffiths*, Analyst **76**, 388 (1951).
[108] *F. H. Burstall* et *A. F. Williams*, Analyst **77**, 983 (1952).
[109] *F. H. Burstall*, *P. Swain*, *A. F. Williams* et *G. A. Wood*, J. Chem. Soc. London **1952**, 1497.

[110] *F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, H. M. Stevens* et *J. G. Maddock*, J. Chem. Soc. London **1953**, 1338.

[110a] *J. P. Ebel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 679.

[111] *R. P. Linstead, F. H. Burstall, G. R. Davies* et *R. A. Wells*, J. Chem. Soc. London **1950**, 516.

[112] *T. R. Sato, W. E. Kisielsky, W. P. Norris* et *H. H. Strain*, Analyt. Chemistry **25**, 438 (1953).

[113] *J. R. A. Anderson* et *M. Lederer*, Analyt. Chim. Acta **6**, 472 (1952).

[114] *M. Lederer* et *F. L. Ward*, Analyt. Chim. Acta **6**, 355 (1952).

[115] *N. E. Cohn* et *H. W. Kohn*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1986 (1948); *N. E. Cohn, H. W. Kohn* et *G. Kayas*, J. chim. physique **47**, 408 (1950).

[116] *B. H. Kettelle* et *G. E. Boyd*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2800 (1947); **73**, 1862 (1951).

[117] *P. Radhakrishna*, Analyt. Chim. Acta **6**, 351 (1952).

[118] *P. Radhakrishna*, Analyt. Chim. Acta **8**, 140 (1953).

[119] *W. E. Brown* et *W. Riemann* III, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1278 (1952).

[120] *W. Riemann III* et *S. Lindenbaum*, Analyt. Chemistry **24**, 1119 (1952).

[121] *S. A. Fischer* et *V. W. Meleche*, Analyt. Chemistry **24**, 1100 (1952).

[122] *G. Charlot* et *D. Bézier*, Méthodes éléctrochimiques d'analyse. Paris: Masson. 1954.

[123] *P. Wenger, Ch. Cimerman* et *G. Tschanun*, Mikrochim. Acta **1**, 51 (1937). (1937); Actes de la Soc. Helv. des Sciences Naturelles (Schaffhouse) **1943**, 95.

[124] *A. Okáč*, Z. analyt. Chem. **89**, 106 (1932).

[125] *F. Hernler* et *R. Pfeningberger*, Mikrochem. **25**, 208 (1938).

[126] *M. G. Raeder* et *O. S. Kyllingstad*, Mikrochem. **27**, 112 (1939).

[127] *A. Okáč*, Z. analyt. Chem. **88**, 108 (1932).

[128] *A. Okáč*, Z. analyt. Chem. **88**, 431 (1932).

[129] *R. Strebinger* et *J. Pollak*, Mikrochem. **3**, 55 (1925).

[130] *A. A. Benedetti-Pichler*, Z. analyt. Chem. **62**, 321 (1923).

[131] *A. J. Lindsey*, Analyst **73**, 67 (1948).

[132] *J. J. Lingane*, Electroanalytical Chemistry. New York: Interscience. 1953.

[133] *J. J. Lingane* et *S. L. Jones*, Analyt. Chemistry **23**, 1798 (1951).

[134] *W. N. Carson* et *R. Ko*, Analyt. Chemistry **23**, 1019 (1951).

[135] *W. S. Wooster, P. S. Farrington* et *E. H. Swift*, Analyt. Chemistry **21**, 1457 (1949).

[136] *R. P. Buck, P. S. Farrington* et *E. H. Swift*, Analyt Chemistry **24**, 1195 (1952).

[137] *G. Charlot* et *D. Bézier*, Analyse quantitative minérale. Paris: Masson. 1955.

[138] *V. Majer*, Mikrochem. **13**, 74 (1935).

[139] *A. Lange*, Analyt. Chemistry **17**, 454 (1945).

[140] *J. Heyrovský*, Polarographie. Wien: J. Springer. 1941.

[141] *I. M. Kolthoff* et *J. J. Lingane*, Polarography. New York: Interscience. 1952.

[142] *O. H. Müller*, The Polarographic Method of Analysis. Easton, Pa.: Chemical Education Publishing Co. 1951.

[143] *M. von Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden. Berlin: W. de Gruyter. 1950.

[144] *J. Dobozal* et *J. Adam*, Chem. Listy **48**, 32 (1954).

[145] *D. Monnier* et *Z. Besso*, Analyt. Chim. Acta **7**, 380 (1952).

[146] *J. A. Lewis* et *J. M. Griffiths*, Analyst **76**, 388 (1951).

[147] Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 217.
[148] *I. M. Kolthoff* et *A. Liberti*, Analyst **74**, 635 (1949).
[149] *J. I. Stock*, J. Chem. Soc. London **1949**, 1793.
[150] *A. Langer*, Analyt. Chemistry **12**, 511 (1940).
[151] *W. H. Davenport*, Analyt. Chemistry **21**, 710 (1949).
[152] *S. Lacroix* et *M. Labalade*, Analyt. Chim. Acta **3**, 262 (1949).
[153] A. S. T. M. — Standards on Petroleum Products. Philadelphia: American Society for Testing Materials. 1950. P. 599.
[154] *D. Monnier*, *R. Vaucher* et *P. Wenger*, Helv. Chim. Acta **31**, 929 (1948).
[155] *E. Himes* et *D. F. Boltz*, Analyt. Chemistry **24**, 947 (1952).
[156] *G. Telep* et *D. F. Boltz*, Analyt. Chemistry **24**, 945 (1952); *G. Telep* et *D. F. Boltz*, Analyt. Chemistry **23**, 901 (1951).
[157] *W. Nielsch* et *G. Böltz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 481.
[158] *R. E. Kitson*, Analyt. Chemistry **22**, 664 (1950).

Die Ausstellung mikrochemischer Geräte im Rahmen der Mikrochemie-Tagung 1955

Von

J. Derkosch und **M. Weiser,** Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingelangt am 17. Januar 1956)

Im Rahmen der „Mikrochemie-Tagung Wien 1955" fand in der Zeit vom 12. bis 16. Juli in den Räumen des II. Chemischen Universitätslaboratoriums eine Ausstellung mikrochemischer Geräte statt. Von 25 Ausstellern wurden die Erzeugnisse von über 40 in- und ausländischen Firmen zur Schau gestellt.

Es waren wohl verschiedenartigste Apparate ausgestellt, wobei jedoch wirkliche Neuerungen in Hinblick auf die wenige Wochen vorher abgehaltene ACHEMA nicht gezeigt wurden. Immerhin waren einige Geräte erstmals einem größeren Kreis von Interessenten in Wien zugänglich gemacht. Gemäß dem in weiten Grenzen gehaltenen Begriff der Mikrochemie im Rahmen dieser Tagung waren auch die zur Schau gestellten Apparate Hilfsmittel des Mikrochemikers im weitesten Sinn. So wurden außer Mikrowaagen auch normale Analysenwaagen gezeigt, weiters optische Geräte usw., kurzum Apparate, die sich nicht nur speziell für Mikrochemie eignen.

Besonders erwähnt sei, daß in diesem Bericht jeder beurteilende Vergleich mit Absicht vermieden wird und nur ein kleiner Ausschnitt des Gezeigten gebracht werden kann.

Es war wohl recht und billig, daß besonders moderne Waagen ausgestellt wurden. *Sartorius*, Göttingen, zeigte neben verschiedenen Analysenschnellwaagen — wegen ihrer einfachen, schnellen und zuverlässigen Bedienung insbesondere in Industrielaboratorien gerne verwendet — auch Halbmikro- und Mikrowaagen. Letztere werden ohne Reiterverschiebung mit Gewichtsauflagen gehandhabt. Einen besonderen Vorzug dieses neuen Modells stellt u. a. die mechanische Schalen-Abnahmevorrichtung dar, die weitgehenden Schutz gegen Luftströmungen sowie

Temperaturschwankungen bietet und außerdem den Wägevorgang beträchtlich verkürzt. Besonders erwähnt sei die elektronische Mikrowaage „Elektrona I", die die laufende Registrierung kleiner Gewichtsänderungen ermöglicht. Auch *Oertling*, Orpington, führte eine reiterlose Mikrowaage vor. Das Ablesen der Reiterstellung ist durch direktes Ablesen des Gewichtes an einer Rund- und einer geeichten Lichtskala ersetzt. Damit werden Wägefehler, wie sie bei Modellen mit verschiebbaren Reitern zu beobachten sind, vermieden (Abb. 1). Auch *Stanton Instruments Ltd.*, London, zeigte reiterlose Mikrowaagen. *Bunge*, Hamburg, führte seine bewährten Mikrowaagen mit Reiter- und Projektionsablesung vor. *Mettler*, Zürich, war durch eine Auswahl seiner Einschalen-Analysenwaagen vertreten, und zwar sowohl des Makro-, Halbmikro- wie Mikromodelles. Das bemerkenswerte Kennzeichen dieser Waagen ist, daß bei ihnen das Gewicht des Wägegutes abgehoben wird.

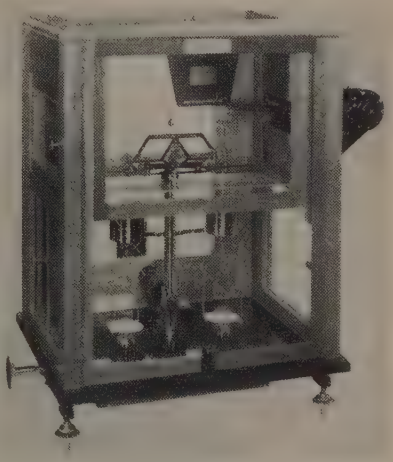


Abb. 1. Reiterlose Mikrowaage von Oertling

Gemäß ihrer Bedeutung als Hilfsmittel der Mikroanalyse waren optische Apparate stark vertreten. *Steinheil*, München, zeigte einen neu entwickelten Spektren-Doppelprojektor. Geräte dieser Art weisen gegenüber einfacher Projektion mehrere Vorteile auf. Bei diesem Apparat (siehe Abb. 2) ist großer Wert auf bequeme Bedienung gelegt. Mit besonderer Sorgfalt ist die Optik konstruiert, um die Einstellung der Koinzidenz der beiden verglichenen Spektren verzeichnungsfrei zu gewährleisten. Die zwischen 18- und 22fach veränderliche Vergrößerung erwies sich praktisch als ausreichend.

An Hilfsmitteln, die den mit Emissionsspektralanalyse beschäftigten Chemiker interessieren, waren die Elektroden aus Kohle bzw. Graphit von *Ringsdorff*, Mehlem, sowie ein kleiner Ausschnitt aus dem Erzeugungsprogramm von *Johnson, Matthey & Co.*, London, die sich u. a. mit spektrochemisch reinen Chemikalien befassen, zu sehen.

Weitaus umfangreicher war das Ausstellungsprogramm auf dem Gebiete der Spektralphotometrie und Kolorimetrie. Aus technischen Gründen waren Geräte für die IR-Spektrometrie nur durch Werbematerial vertreten, nicht aber zur Schau gestellt. Hier wirkte sich eben,

wenn es so formuliert werden darf, die wenige Wochen vorher abgehaltene ACHEMA nachteilig aus.

Die Hamburger Firma *Netheler & Hinz* stellte in erster Linie ihr bewährtes Photometer „Eppendorf" vor. Dieses ist gegenüber anderen Geräten dadurch charakterisiert, daß als Lichtquelle Spektrallampen mit nachgeschalteten Spezialfiltern verwendet werden. Es erlaubt mit entsprechenden Zusätzen auch die Messung der Fluoreszenz, Messungen mit kleinen Flüssigkeitsmengen (0,5 bis 1 ml) und als vielleicht besonders beachtenswert die densitometrische Auswertung von Chromatogrammen, wobei die große Lichtreserve eine Transparenz des Untersuchungsgutes nur in sehr beschränktem Ausmaß erfordert. Ein von der gleichen Firma gezeigtes Flammenphotometer besitzt einen Elementwahlschalter (für Alkali- und Erdalkalimetalle) mit dem automatisch auch Empfindlichkeit und Flammenuntergrund zweckmäßig berücksichtigt werden. Von *Zeiss*, Oberkochen, waren Mikroskope, Photometer, Polarimeter und Spektralphotometer zur Schau gestellt. Bei der Ausführung des letztgenannten Instrumentes ist das Bestreben deutlich, die für die Messung erforderlichen Handgriffe möglichst einzuschränken. *Unicam*, Cambridge, war mit den beiden Spektralphotometern SP 500 und SP 600 vertreten. Bei dem Photometer SP 500 scheint die leichte und gute Zugänglichkeit des Meßbereiches 200 bis 220 mμ der Erwähnung wert. Zu diesem Modell war ein Multiplier-Attachment von *RSV*, Icking (Obb.), zu sehen. Das Hauptgewicht des zur Schau gestellten Erzeugungsprogrammes von *Leitz*, Wetzlar, lag bei den Mikroskopen. Hier sei eines mit Heiztisch, eingebauter Beleuchtung und Temperaturablesung im Okular erwähnt. Auch ein Mikro-Refraktometer nach *Jelley* zur Brechungsindex-Bestimmung an kleinsten Flüssigkeitsmengen fand viel Interesse. Das meist beachtete Schaustück von *Reichert*, Wien, war eine Anlage für Fernseh-

Abb. 2. Steinheil-Doppelprojektor

mikroskopie*. Diese Methode bietet den Vorteil, durch das zwischengeschaltete elektrische Verstärkersystem verschiedene Probleme der Mikroprojektion, der Kontraste in der Mikroskopie, sowie solche bei Arbeiten mit stark radioaktiven Substanzen günstig zu lösen. Von den weit verbreiteten Erzeugnissen der Firma *Beckman*, München, fiel besonders ein selbst schreibendes Absorptionsspektrometer auf der Basis des bekannten Modells DU auf. Das Gerät ist ein Energieschreiber, das Spektrum kann mit verschiedener Geschwindigkeit geschrieben werden und außerdem ist dieses Gerät als sehr preisgünstig zu bezeichnen. Daneben zeigte *Beckman* ein als Flammenphotometer adaptiertes Spektralphotometer B sowie eine kleine Auswahl der pH-Meter und Geräte für Elektropapierchromatographie. Auch *Lange*, Berlin, war mit einem reichen Ausstellungssortiment vertreten. Hier ist das Spektralphotometer 2 zu erwähnen, das Glasoptik besitzt und durch Verwendung von CdS- bzw. PbS-Zellen über das Rot hinaus im nahen IR-Gebiet zu messen gestattet.

Wie erwähnt, waren aus technischen und organisatorischen Gründen die zweifellos auf großes Interesse stoßenden IR-Spektrometer nur durch Werbematerial der Firmen *Perkin-Elmer*, Zürich, *Beckman*, *Leitz* und *Unicam* vertreten. Als letztes Schaustück aus der Reihe der optischen Geräte sei auf das von *Philips*, Eindhoven, zur Schau gestellte 75-kV-Elektronenmikroskop hingewiesen, das eine Mittelstellung zwischen Lichtmikroskop und großem Elektronenmikroskop einnimmt. Aus diesem Grunde wurde auch auf einfache Handhabung und Bedienung des Gerätes geachtet. Einige Präparate als Schaubeispiele ließen den Interessentenkreis ein Bild über die Leistungsfähigkeit und Vorteile dieses Gerätes gewinnen.

Apparate, die als Hilfsmittel auch in der Mikrochemie große Bedeutung erlangt haben, zeigten *Frieseke & Hoepfner*, Erlangen, *Metrohm*, *Radiometer*, *Philips* und *Boskamp*, Hersel. Bei der erstgenannten Firma war das große Strahlungsmeßgerät FH 49 im Betrieb zu sehen. Dieses ermöglicht sowohl Impulszahl- wie Zeitvorwahl und den Anschluß automatischer Probenwechsler, Schreiber, Zeitdrucker usw. Auch *Philips* brachte ein Strahlungsmeßgerät.

Metrohm, Zürich, stellte ihren vielbeachteten Polarographen E 261 aus (Abb. 3); Kennzeichen dieses Polarographen ist die elektronische Nachlaufregelung der Spannungsquelle und die damit ermöglichte Verwendung eines hochohmigen Potentiometers als Brücke. *Radiometer*, Kopenhagen, stellte neben den bereits bekannten pH-Meßgeräten, Polarographen und dem Leitfähigkeitsmeßgerät das Titriergerät TTT 1 (vgl. Abb. 4) in den Vordergrund; letzteres ermöglicht die Vorwahl des Titrationsendpunktes,

* Siehe *F. Gabler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 638.

wobei die Zugabe des Titrationsmittels gegen Ende verlangsamt wird. Ebenso erwähnenswert erscheint das reichhaltige Elektrodenprogramm dieser Firma.

Ein Großteil des Tagungsprogrammes war den Problemen der organischen Mikroanalyse gewidmet, was seinen Niederschlag in einer entsprechenden Zahl ausgestellter Mikroverbrennungsapparaturen fand.

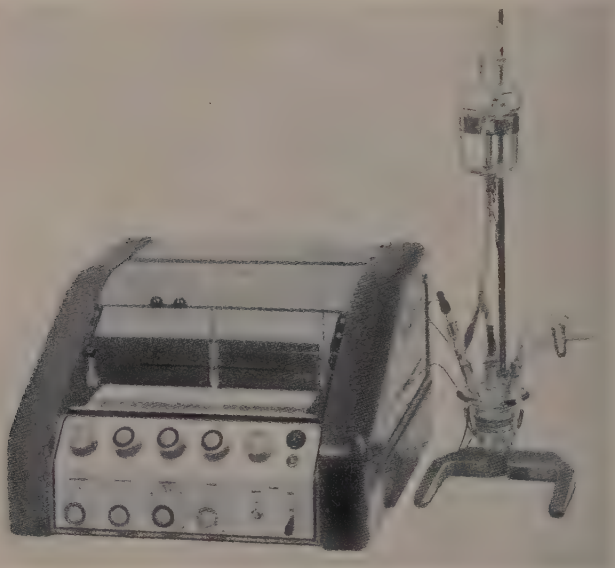


Abb. 3. Polarograph E 261

Jouan, Paris, brachte einen vollelektrischen Verbrennungsofen, der sich für sämtliche Arbeitstechniken der organischen Mikroanalyse eignet, die primär eine Gasphasenreaktion verwenden, und somit die Mikrobestimmung von C, H, Halogenen und S nach Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom, die N-Bestimmungen nach *Dumas* und *ter Meulen*, sowie die Sauerstoffbestimmung nach *Unterzaucher* gestattet. Den Aufbau des Apparates für die Bestimmung von O nach *Unterzaucher* gibt Abb. 5 wieder. Ein gleichfalls universell brauchbares Gerät war von *Prolabo*, Paris, zu sehen. In etwas abgeänderter Form läßt sich dieses auch zur Aschenbestimmung nach Verbrennung bei Anwesenheit von SO_3 verwenden*. Der von *Nicroma*, Stockholm, vorgeführte vollautomatische Verbrennungsapparat zur Ausführung organischer Mikro-

* Siehe *F. Martin*, Mikrochem. **36/37**, 660 (1951).

analysen eignet sich ebenso wie die Erzeugnisse der bereits genannten Firmen nicht nur für Serienbestimmungen, sondern auch zur Lösung

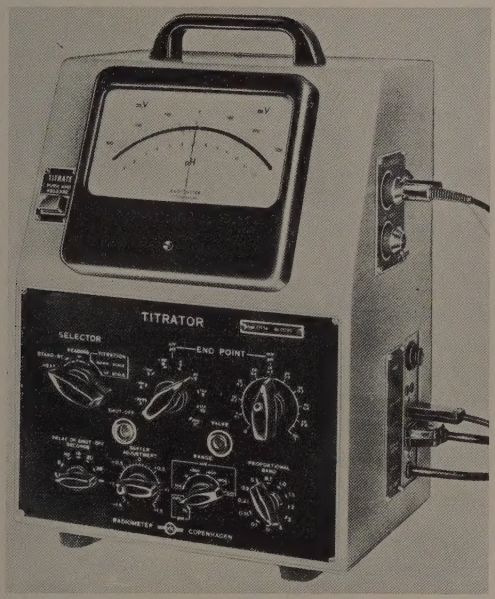


Abb. 4. Radiometer-Titrator TTT 1

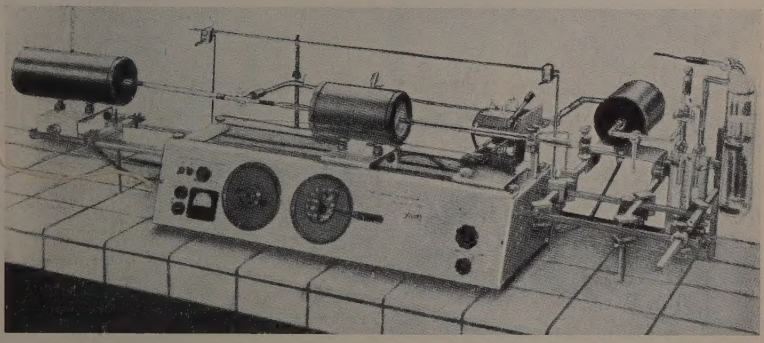


Abb. 5. Automatische Apparatur für die Mikro-Sauerstoffbestimmung nach *Unterzaucher*

neuer Probleme der organischen Mikroanalyse. Der von *Heraeus*, Hanau, ausgestellte Verbrennungsofen zur Mikrobestimmung von C, H, N und O

vervollständigte den Überblick über die apparativen Neuerungen dieses so bedeutenden Zweiges der organischen Mikroanalyse.

Abschließend sei noch kurz über die Vielzahl der zur Schau gestellten

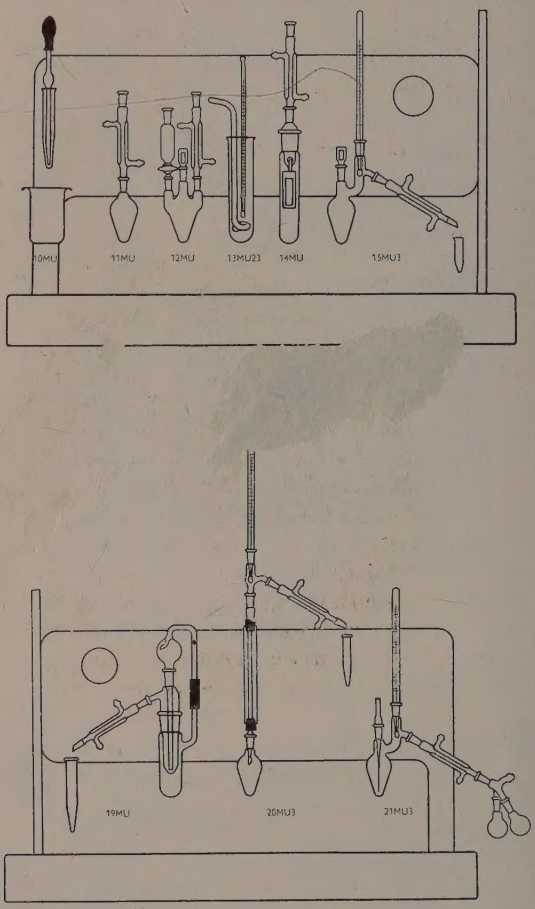


Abb. 6 b

sonstigen Laboratoriumsgeräte referiert. Diese fanden — wie wohl auch ein guter Teil der bisher beschriebenen Geräte — nicht nur das volle Interesse der Mikrochemiker, sondern sprachen jeden Laboratoriumschemiker an. Recht eindrucksvoll war die von *P. Haack*, Wien, gebotene Ausstellung. Man sah u. a. neben Spezialapparaten für die organische

Mikroanalyse zahlreiche Gerätschaften nach *Gorbach* sowie den Ringofen von *Weisz*. *Quickfit*, Heart of Stone, Staffs., rief mit einer Zusammenstellung chemischer Apparaturen vor allem das Interesse der präparativ arbeitenden Mikrochemiker hervor (vgl. Abb. 6). Natürlich war auch auf dieser Ausstellung das *Jenaer* Glaswerk, Mainz, vertreten. *Schleicher & Schüll*, Dassel, zeigte u. a. die für papierchromatographische Arbeiten bestens geeigneten Spezialpapiere. Von der *Membranfiltergesellschaft*, Göttingen, waren Filter, wie sie insbesondere für bakteriologische Untersuchungen Bedeutung haben, von *Martin Christ*, Osterode, Handzentrifugen sowie kleine elektrische Zentrifugen zu sehen. Durch Verwendung von Vielfachträgern und Reduziereinsätzen gewinnen diese Zentrifugen sehr an Vielseitigkeit. Eine besonders konstruierte Lagerung der rotierenden Teile macht das genaue Austarieren unnötig. Die Ultra-Turrex-Dispergier- und -Emulgiergeräte von *Janke & Kunkel*, Stauffen, riefen die Beachtung weiter Kreise der chemischen Laboratoriumstechnik hervor. *Wittmann*, Heidelberg, stellte seine zur eleganten, gleichmäßigen und rationellen Beheizung von Glasgefäßen geeigneten Heizhauben aus. Von *Ströhlein & Co.*, Düsseldorf, waren Mikroextraktions-, Mikrogasanalysenapparate sowie ein bestechend durchkonstruierter Mikrothermostat — wie er sich z. B. zur Temperaturhaltung kleiner Geräte eignen mag — in Betrieb zu sehen.

Heraeus und die *Hanauer Quarzschmelze* waren mit ihren so bewährten Trockenschränken und dem Quarzbidestillationsapparat vertreten. Letzterer gestattet die Herstellung von Leitfähigkeitswasser aus Leitungswasser in einem Arbeitsgang.

Von bekannten Chemikalien-Firmen erschienen *Riedel de Haën*, Seelze, *Siegfried*, Zofingen, und *Schuchhardt*, München. Eine Buchausstellung von *Minerva*, Wien, organisiert, rundete das Bild dieser Ausstellung ab, die bei Besuchern und Ausstellern einen befriedigenden Eindruck hinterließ.

Buchbesprechung

Handbuch der mikrochemischen Methoden. Herausgegeben von *F. Hecht*, Wien, und *M. K. Zacherl*, Wien. Band II: Radiochemische Methoden der Mikrochemie. Von *E. Broda* und *Th. Schönfeld*, Wien. Messung radioaktiver Strahlen in der Mikrochemie. Von *Traude Bernert*, Wien, *Berta Karlik*, Wien, und *K. Lintner*, Wien. Photographische Methoden in der Radiochemie. Von *Hanne Lauda*, Wien. Mit 79 Textabb. V, 423 S. Wien: Springer-Verlag. 1955. Ganzl. S 486.—, DM 81.—, sfr. 83.—, $ 19.30, £ 6/18/-. Subskriptionspreis (bei Verpflichtung zur Abnahme des gesamten Handbuches: Ganzl. S 388.—, DM 64.80, sfr. 66.40, $ 15.45, £ 5/10/6.

Das vorliegende Buch ist das Ergebnis einer hervorragenden Zusammenarbeit von Chemikern und Physikern, die sich auf die mit der Radioaktivität zusammenhängenden Gebiete spezialisiert haben.

Die Verfasser des ersten Teils entwickeln zunächst die wichtigsten Tatsachen der Radioaktivität und der Radiochemie, soweit diese für die Herstellung und Messung radioaktiver Substanzen erforderlich sind. Dabei werden die Grundlagen der Radioaktivität vorausgesetzt. Die folgenden Kapitel sind der Indikatorenanalyse, der Analyse mit radioaktiven Reagenzien, dem Isotopenverdünnungsverfahren und der Aktivierungsanalyse gewidmet. Der Inhalt dieser Abschnitte läßt an Hand der zahllosen Beispiele die Bedeutung der radioaktiven Methoden für die analytische Chemie im allgemeinen und für die Mikrochemie im besonderen erkennen. Hier wird einerseits herausgearbeitet, wie mikrochemische Methoden, z. B. die Papierchromatographie, in der Empfindlichkeit durch die Verwendung radioaktiver Atomarten gesteigert werden, und andererseits dargelegt, daß die radioaktiven Methoden, wie z. B. das Verdünnungsverfahren, einen grundsätzlichen analytischen Fortschritt bedeuten.

Das letzte Drittel des Buches enthält mehrere Kapitel über die verschiedenen Methoden zur Strahlenmessung. Ionisationskammer, Geiger-Müller-Zählrohr, Szintillationszähler und photographische Platte werden abgehandelt. Da bei keiner anderen analytisch-chemischen Methode so grundsätzlich verschiedene physikalische Geräte für den Nachweis benötigt werden, runden gerade diese letzten Kapitel das Buch zu einer geschlossenen Einheit ab. Dieser Abschnitt setzt den Leser in die Lage, Vorteile und Nachteile der einzelnen Nachweisverfahren gegeneinander abzugrenzen, sich mit ihren Schwierigkeiten vertraut zu machen und so die für sein Problem geeignetste Meßmethodik auszuwählen.

Das ganze Werk ist einfach und verständlich geschrieben. Es bedarf jedoch keines Zweifels, daß der Mikro-Analytiker, der sich für das neue Hilfsmittel der Radioindikatoren interessiert, das Buch gründlich und sorgsam durcharbeiten muß, um dann auf Grund des bei der Lektüre erworbenen Wissens seine Versuche selbst zu entwickeln. Genaue Angaben, wie diese oder jene analytische Aufgabe mit der einen oder anderen radioaktiven Atomart ausgeführt werden können, wird man vergebens suchen. Statt dessen ist in dichtester Form ein ungeheures Tatsachenmaterial zugänglich gemacht, das, über zahlreiche Fachzeitschriften verstreut, ohne die dankenswerte Arbeit der Autoren dem einzelnen kaum zugänglich sein dürfte. Die sorgfältig am Ende jedes Kapitels zusammengestellte Zitatensammlung erfaßt alles, was für den abgehandelten Abschnitt von Bedeutung ist.

Wenn die Darlegungen auch in erster Linie für den mikrochemisch arbeitenden Analytiker bestimmt sind, so dürften alle Fachgenossen, die sich radiochemischen Problemen gegenübersehen, in diesem Buch eine Fundgrube interessantester Einzelheiten erblicken. Werden doch, wenn natürlich auch im Hinblick auf die Verwendung radioaktiver Atomarten in der analytischen Chemie, eine Reihe von rein radiochemischen Erscheinungen, wie z. B. der Effekt des radioaktiven Rückstoßes oder der Radiokolloidbildung, abgehandelt. So besteht kein Zweifel, daß das Buch auch weit über den Kreis der mikrochemischen Analytiker hinaus dankbare Freunde und große Anerkennung finden wird. Besonders erfreulich ist, daß mit diesem Werk seit langem wieder einmal ein Buch in deutscher Sprache zum Thema der angewandten Radioaktivität erschienen ist. *H. Götte*, Mainz.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Carl Ueberreuter Druck und Verlag (M. Salzer), Wien, IX., Alser Straße 24.